



**HAL**  
open science

# Caractérisation des pertes de pesticides dans un sol de Nancy : analyse expérimentale et numérique

Patrice Cannavo

► **To cite this version:**

Patrice Cannavo. Caractérisation des pertes de pesticides dans un sol de Nancy : analyse expérimentale et numérique. [Stage] Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie et des Industries Alimentaires (ENSAIA), Nancy, FRA.; Ecole Nationale Supérieure des Mines (ENSM), Alès, FRA. 1999, 150 p. hal-02841668

**HAL Id: hal-02841668**

**<https://hal.inrae.fr/hal-02841668>**

Submitted on 7 Jun 2020

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Institut National de la Recherche Agronomique  
UNITE DE SCIENCE DU SOL D'AVIGNON



# RAPPORT DE PROJET DE FIN D'ETUDES

*Caractérisation des pertes de pesticides  
dans un sol de Nancy :  
Analyse expérimentale et numérique*

Patrice CANNAVO

*11 janvier – 25 juin 1999*

Encadrants :

Liliana Di Pietro  
Michel Schiavon  
Catherine Gonzales  
Valérie Desauziers

INRA Avignon  
ENSAIA Nancy  
Ecole des Mines d'Alès  
Ecole des Mines d'Alès

147<sup>ème</sup> Promotion

# RAPPORT DU PROJET DE FIN D'ETUDES EFFECTUE A L'INRA - UNITE DE SCIENCE DU SOL - AVIGNON

Janvier - juin 1999



(Les implantations régionales de l'INRA)

Patrice CANNAVO

**INRA**  
STATION DE SCIENCE DU SOL

**16 JUIN 1999**

Domaine Saint Paul - Site Agroparc  
84914 AVIGNON CEDEX 9

147<sup>ème</sup>

## REMERCIEMENTS

*Je tiens à faire part du plaisir que j'ai eu à effectuer mon projet de fin d'études dans l'Unité de Science du Sol de l'INRA en Avignon.*

*C'est la raison pour laquelle je désire remercier toutes les personnes qui ont contribué au bon déroulement de mon projet, à savoir :*

*Laurent Bruckler, directeur de l'Unité de Science du Sol, pour m'avoir accueilli au sein de son unité.*

*Liliana Di Pietro, chargée des recherches et responsable de mon projet, qui a su me guider et me conseiller durant ces six mois.*

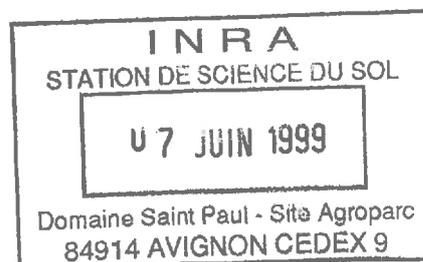
*Jean-Claude Gaudu et Olivier Martin, respectivement assistant ingénieur et technicien de la recherche, pour leurs précieux apports techniques.*

*Jean-Claude Fiès, Stéphane Ruy, Patrick Bertuzzi, Dalila Mohrath et Micheline Debroux, pour leur aide dans la concrétisation de mon projet.*

*Je n'oublie pas Alain Oriol, Bernard Bès, Ghislain Sévenier, Laurent Garcia-Sanchez, Benoît Molineaux, tout le personnel et les stagiaires de l'unité pour leur sympathie et leur bonne humeur.*

*Je tiens également à remercier Michel Schiavon, enseignant-chercheur à l'ENSAIA de Nancy pour m'avoir accueilli dans son laboratoire Sols et Environnement, pour sa grande disponibilité et pour m'avoir guidé dans mon travail, ainsi que Géraldine Grébil et Richard Cherrier respectivement en thèse et en DEA pour leurs apports pratiques dans les analyses chimiques.*

*Enfin, je remercie Valérie Desauziers et Catherine Gonzales, enseignants-chercheurs, à l'Ecole des Mines d'Alès au Laboratoire du Génie de l'Environnement Industriel, pour avoir encadré mon projet et apprécié mon travail.*



# PRESENTATION DE L'INRA

I.N.R.A : Institut National de la Recherche

Crée en 1947, l'INRA est un organisme de recherche au service de l'agriculture, des industries agro-alimentaires et de la gestion du territoire, pour une alimentation et un environnement de qualité.

- Statut : L'INRA est un établissement public à caractère scientifique et technologique sous tutelle du ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche et du ministère de l'Agriculture et de la Pêche.
- Budget : Il s'élève à trois milliards de francs (450 millions d'euros) qui proviennent pour plus de 80% de l'Etat ; le reste est issu de ses propres ressources.
- Personnel : L'INRA rassemble 8.700 salariés dont 3.800 chercheurs et ingénieurs ; 1.000 étudiants en thèse, 1.000 stagiaires et chercheurs étrangers accueillis chaque année.
- Implantations régionales : L'INRA comporte 350 unités de recherche et 180 unités expérimentales réparties dans 22 centres régionaux, ce qui représente plus de 70% du personnel hors région parisienne ; 12.000 hectares de terrain sont disponibles pour les expérimentations.

## Les Départements de Recherche :

- Productions végétales : génétique et amélioration des plantes, pathologie végétale et malherbologie, physiologie et biochimie végétale, phytopharmacie et écotoxicologie, recherches forestières, zoologie.
- Productions animales : élevage et nutrition des animaux, génétique animale, hydrobiologie et faune sauvage, pathologie animale, physiologie animale.
- Industries agro-alimentaires : biotechnologie des fruits-légumes et dérivés, microbiologie, nutrition-alimentation et sécurité, technologie des glucides et des protéines, transformations des produits animaux.
- Environnement physique et agronomique : agronomie, bioclimatologie, science du sol.
- Sciences humaines et sociales : biométrie, économie et sociologie rurale, système agraire et développement.

## L'Unité Science du Sol d'Avignon :

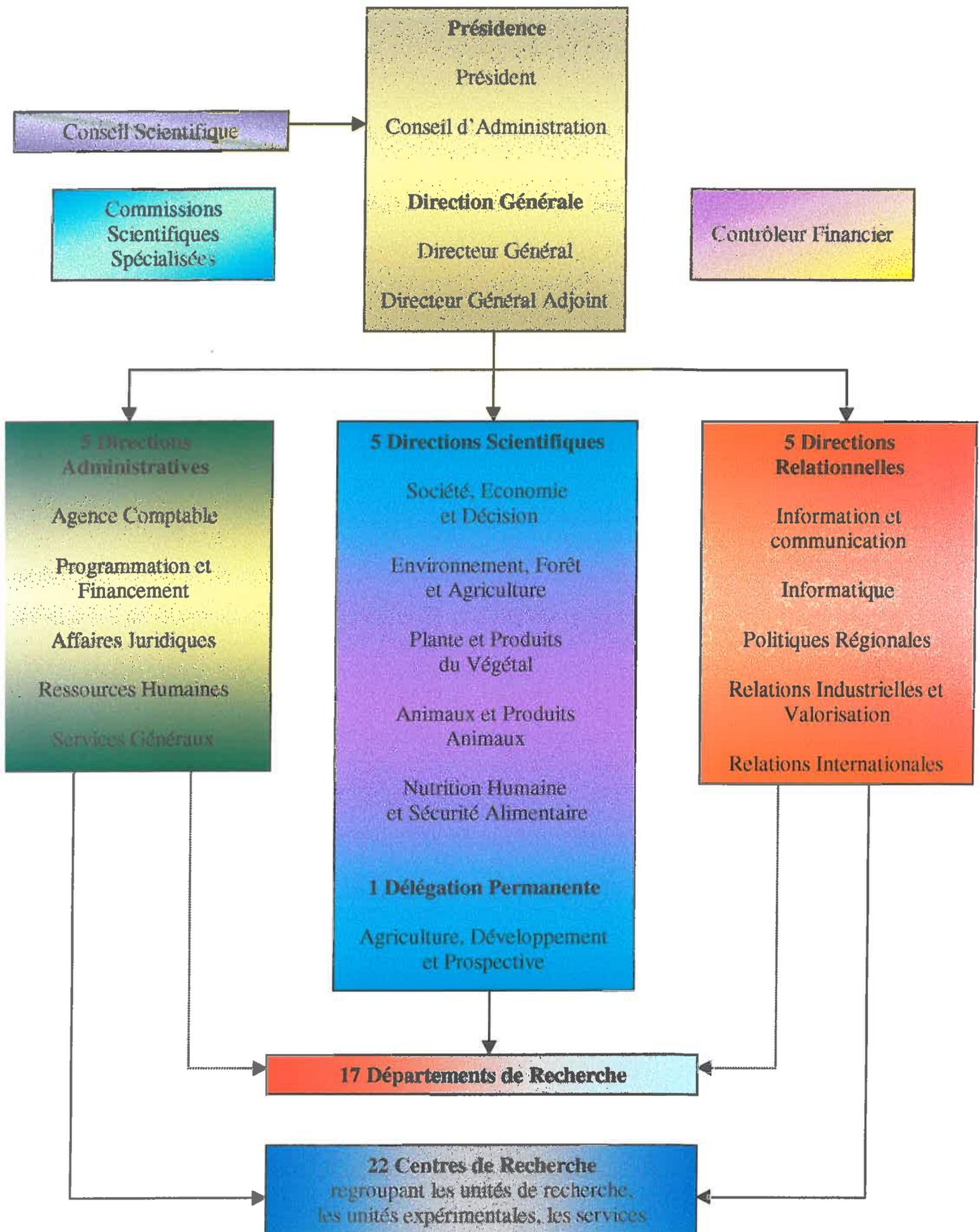
Ses travaux s'insèrent parmi les très nombreux programmes de recherche concernant l'environnement. L'Unité mène des recherches visant à améliorer les connaissances relatives à la physique du sol et aux processus de transport de masse et d'énergie dans les sols et d'une façon plus générale, dans les milieux poreux. Ces phénomènes de transport concernent l'eau (infiltration, évaporation, absorption racinaire), les solutés (nitrates, pesticides), les gaz (oxygène, gaz carbonique, vapeur d'eau) et la chaleur.

Les thèmes de recherche abordés sont les suivants :

- Modélisation :
  - Des écoulements rapides dans les milieux à porosité multiforme.
  - Des transferts de gaz dans les milieux poreux hétérogènes.
  - De l'évolution des états de surface sous l'action des pluies (rugosité) et conséquences de cette évolution sur les phénomènes de stockage et d'infiltration.
  
- Modélisation des transferts couplés d'eau et de la chaleur dans le système sol-plante-atmosphère et le comptage des modèles transferts hydriques sol-atmosphère avec les signatures spectrales des sols dans le domaine des micro-ondes.
  
- Modélisation des transferts hydriques sol-racines et l'analyse des interactions entre les propriétés physiques et mécaniques des sols et les modèles d'architecture racinaire.
  
- Effet des propriétés hydriques et mécaniques des lits de semences sur la mise en place des peuplements végétaux.
  
- Analyse des mécanismes géochimiques déterminant la qualité des eaux.

C'est dans cette unité implantée sur le site avignonnais AGROPARC que j'ai réalisé mon projet de fin d'études.

# ORGANISATION DE L'INRA



Le **Conseil d'Administration** délibère et statue sur la gestion et les grandes orientations de l'INRA.

Le **Conseil Scientifique** est une instance de réflexion, de proposition et d'évaluation des activités de recherche, chargée d'assister le président et le directeur général de l'institut.

Les thématiques de la **Direction Scientifique de l'Environnement, Forêt et Agriculture (EFA)** concernent l'Environnement au sens large et comprennent donc les écosystèmes cultivés, forestiers et naturels. Elles incluent la protection des plantes et traitent de la préservation des ressources physiques (eau, air, sol), de la gestion durable et de la protection des ressources biologiques, de l'impact des activités de production sur l'environnement, mais aussi, en relation avec d'autres directions, sur la qualité des produits.

Les **17 départements** ont déjà été cités précédemment et les **22 centres de recherche** sont présentés à la première page de ce rapport.

## BUDGET ET FINANCEMENTS DE L'UNITE SCIENCE DU SOL

*Extraits du Rapport d'Activités Scientifiques 1993 à 1996*

**Moyens financiers de l'Unité (1993 – 1996)**  
(Montants en F.H.T.)

	Année 1993	Année 1994	Année 1995	Année 1996
<b>Soutien de base :</b> - matériel moyen	751.000,00	752.000,00	794.000,00	798.000,00 145.000,00
<b>Gros équipement</b>				
<b>Opérations immobilières</b>				
<b>Ressources propres</b>				
- Contrats	724.036,00	663.798,00	691.329,00	1.243.836,00
- A.I.P.	298.000,00	128.200,00	60.000,00	275.000,00
- autres ressources	47.000,00	26.640,00	164.000,00	7.000,00
<b>TOTAL</b>	<b>1.820.436</b>	<b>1.570.638</b>	<b>1.709.329</b>	<b>2.468.836</b>

## PERSONNEL DE L'UNITE AU 1<sup>er</sup> JANVIER 1999

Directeur de l'unité : Laurent BRUCKLER

Directeurs des recherches :	Laurent BRUCKLER Jean-Claude FIES
Chargés de recherches :	Bernard CABIBEL André CHANZY Liliana DI PIETRO Claude DOUSSAN François LAFOLIE Pierre RENAULT Stéphane RUY Vincent VALLES
Ingénieurs des recherches :	Alain FAURE Patrick BERTUZZI
Ingénieur d'étude :	Anne-Marie DE COCKBORNE
Assistants ingénieurs :	Jean-Claude GAUDU Dalila MOHRATH
Techniciens de la recherche :	Micheline DEBROUX Olivier MARTIN Alain ORIOL Ghislain SEVENIER
Adjoint technique :	Bernard BES
Secrétaires de la recherche :	Chantal GARS Sylvie MAINI
Thésards :	Joanne MUSSET Nathalie DE LOUVIGNY
Post-doc :	Benoît MOLINEAUX

## SYNTHESE

En France comme partout dans le monde, l'usage abondant des pesticides en agriculture a incité les scientifiques à mener de nombreuses études sur l'écoulement de ces composés dans le sol en vue de prévenir les éventuelles contaminations des nappes d'eau souterraines. L'un des principaux facteurs déterminant la quantité de substance transportée est la vitesse moyenne de l'écoulement de l'eau dans le sol qui est conditionnée par les quantités de précipitations d'eau et les propriétés hydrodynamiques du sol.

L'INRA participe à ces recherches. Mon projet de fin d'études s'inscrit dans le projet « Ecoulement Préférentiels » du PNRH (Projet National de Recherche en Hydrologie). L'unité de Science du Sol d'Avignon mène des études avec l'ENSAIA sur un sol agricole lorrain qui est soumis à une contamination par les pesticides. Les objectifs de ce projet ont été de déterminer les propriétés hydrodynamiques d'un sol lorrain, d'établir les courbes d'éluions des pesticides et le profil de teneur en ces composés dans le sol, et enfin de caractériser l'écoulement de l'eau dans la colonne à partir d'un outil de modélisation basé sur la théorie des ondes cinématiques. Pour cela, on a étudié à l'échelle locale le devenir de deux pesticides, sur une colonne de sol non remanié prélevé en Lorraine faisant 47.3 cm de haut et 28.5 cm de diamètre interne,

En collaboration avec le laboratoire « Sols et Environnement » de l'ENSAIA à Nancy, l'expérience s'est déroulée en Avignon. 10.1 mg d'atrazine et 11.5 mg de trifluraline ont été appliqués sur le sol dans la colonne, ce qui représente à l'échelle agricole environ un kilogramme par hectare de chacun de ces composés. Des appareils de mesure de teneur en eau volumique comme les microtensiomètres, les sondes capacitives et les sondes TDR ont été implantés dans la colonne à deux horizons, 10 et 40 cm de profondeur, pour suivre l'écoulement de l'eau dans le sol. Aussi, une pluie de 32.4 mm/h pendant deux heures et neuf minutes a impliqué la récupération du percolat en bas de la colonne dans des flacons de 200 ml. Après l'expérience, ces percolats ont été analysés à Nancy, ainsi que le sol, quelques jours après pour lui laisser le temps de sécher. Les analyses chimiques ont été essentiellement des extractions solide/liquide ou liquide/liquide et la séparation des deux composés a été faite par chromatographie en phase liquide à haute pression (HPLC).

Les résultats montrent que le passage de l'eau a été nettement détecté à 10 cm de profondeur, du fait que cet horizon est proche de l'horizon de labour et que donc, la présence de macropores et d'agrégats favorise ce passage dans la matrice du sol et dans les pores. En revanche, à 40 cm de profondeur, il y a eu également un passage d'eau mais moins important. C'est la sonde TDR, qui, détectant l'arrivée d'eau sur une grande surface de la colonne, a mis en évidence ce passage. Dans cet horizon, le sol est très dense, ainsi, l'unique moyen de passage de l'eau est la présence de macropores. L'utilisation du modèle d'ondes cinématiques a permis de confirmer ce résultat puisque globalement, sur l'ensemble de la colonne, le flux d'eau est préférentiel (passage dans les macropores) et qu'à 10 cm de profondeur, ce flux est dispersif. En ce qui concerne les herbicides, 16.3% d'entre eux ont percolé. Il s'agit principalement de l'atrazine dont ses propriétés physico-chimiques sont telles que ce composé est très peu retenu par le sol. Sur l'ensemble des pesticides retenus par le sol, 60% se trouvent dans les deux premiers centimètres et la globalité dans les 15 premiers centimètres. C'est la trifluraline qui cette fois-ci est retrouvée majoritairement dans le sol. Le risque de contamination des nappes d'eau souterraines est donc relativement grand, sachant que l'apport de pluie n'a pas été excessif.

Des études concernant le suivi d'autres pesticides seraient intéressantes pour évaluer leur efficacité de rétention par le sol, en vue de remplacer l'atrazine par un autre composé. De plus, cette étude s'est réalisée en laboratoire et non in situ. En tenant compte des éventuels effets de parois, il est possible que le taux de percolation soit moins important.

# PLAN DETAILLE

## LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX

### INTRODUCTION

## CHAPITRE I : MECANISMES DE TRANSFERT DANS LES SOLS ET APPLICATION AUX PESTICIDES

<b><u>I.1) Les processus de transfert de l'eau et des solutés dans les sols</u></b>	<b>1</b>
I.1.1) <u>Rappels des propriétés physiques du sol</u>	1
I.1.1.1) <i>Introduction</i>	1
I.1.1.2) <i>Teneur en eau</i>	1
I.1.1.3) <i>Potentiel de l'eau</i>	1
I.1.1.3.1) <i>Potentiel matriciel</i>	2
I.1.1.3.2) <i>Potentiel gravitationnel</i>	2
I.1.1.3.3) <i>Potentiel total</i>	2
I.1.2) <u>Rappels des principaux mécanismes de transfert de l'eau</u>	3
I.1.2.1) <i>Le bilan hydrique</i>	3
I.1.2.2) <i>Equations de transfert de l'eau</i>	4
I.1.2.2.1) <i>Conservation de la masse</i>	4
I.1.2.2.2) <i>Equation dynamique</i>	4
I.1.2.2.3) <i>Equation générale de l'écoulement de l'eau</i>	4
I.1.3) <u>Rappels des principaux mécanismes de transfert des solutés</u>	4
I.1.3.1) <i>Flux massique et diffusion</i>	5
I.1.3.2) <i>Dispersion hydrodynamique</i>	5
I.1.3.3) <i>Le flux préférentiel</i>	6
<b><u>I.2) Les pesticides dans les sols</u></b>	<b>6</b>
I.2.1) <u>Généralités</u>	6
I.2.1.1) <i>L'usage des pesticides</i>	6
I.2.1.2) <i>Stabilité des pesticides dans les sols</i>	6
I.2.1.3) <i>Pertes de pesticides dans l'eau</i>	7
I.2.2) <u>Le transport de l'atrazine dans les sols</u>	7
I.2.2.1) <i>Transport dans un sol sablonneux ou argileux</i>	7
I.2.2.2) <i>Influence des macropores</i>	7
I.2.2.3) <i>Rétention des herbicides dans le sol</i>	8
I.2.3) <u>Les moyens de rétention des pesticides dans le sol</u>	8
I.2.3.1) <i>Les moyens pratiques</i>	8
I.2.3.2) <i>Utilisation de polymères</i>	9
I.2.3.3) <i>Utilisation de la matière organique dissoute (MOD)</i>	10
I.2.4) <u>Courbe d'élution et son interprétation</u>	10

## CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

<b><u>II.1) Présentation du matériel</u></b>	13
II.1.1) <u>Le sol étudié</u>	13
II.1.1.1) <i>Situation géographique</i>	13
II.1.1.2) <i>Caractéristiques pédologiques</i>	13
II.1.2) <u>Le dispositif expérimental</u>	14
II.1.2.1) <i>Prélèvement de la colonne</i>	14
II.1.2.2) <i>Description de l'expérience</i>	14
II.1.2.2.1) <i>Dispositif expérimental</i>	14
II.1.2.2.2) <i>Application des pesticides</i>	15
<b><u>II.2) Méthodes de mesure</u></b>	16
II.2.1) <u>Le simulateur de pluie</u>	16
II.2.2) <u>Obtention de la courbe d'éluion et de l'hydrogramme de drainage</u>	16
II.2.2.1) <i>Hydrogramme de drainage</i>	16
II.2.2.2) <i>Courbe d'éluion</i>	17
II.2.3) <u>Obtention de la teneur en eau volumique <math>\theta</math> par différentes méthodes</u>	19
II.2.3.1) <i>Les microtensiomètres</i>	19
II.2.3.2) <i>La sonde TDR (Time Domain Reflectometry)</i>	20
II.2.3.3) <i>Les sondes capacitives</i>	22
II.2.4) <u>Analyse du sol contenu dans la colonne</u>	23

## CHAPITRE III : RESULTATS

<b><u>III.1) Propriétés hydrodynamiques du sol</u></b>	25
III.1.1) <u>Densité apparente</u>	25
III.1.2) <u>Hydrogramme de drainage</u>	25
III.1.3) <u>Suivi de la teneur en eau volumique par les TDR</u>	26
III.1.4) <u>Suivi de la teneur en eau volumique par les sondes capacitives</u>	27
III.1.4.1) <i>Etalonnage</i>	27
III.1.4.2) <i>Suivi des teneurs en eau volumiques</i>	27
III.1.5) <u>Les microtensiomètres : suivi des potentiels matriciels et de la teneur en eau volumique</u>	28
III.1.5.1) <i>Etalonnage</i>	28
III.1.5.2) <i>Evolution du potentiel matriciel</i>	28
III.1.5.3) <i>Courbes de rétention</i>	30
III.1.5.4) <i>Suivi des teneurs en eau volumiques</i>	31
<b><u>III.2) Suivi des pesticides</u></b>	33
III.2.1) <u>Courbe d'éluion</u>	33
III.2.2) <u>Teneurs en pesticides sur le profil de la colonne</u>	34

## CHAPITRE IV : ANALYSE DES RESULTATS ET DISCUSSION

<b><u>IV.1) Discussion des résultats acquis au cours de l'expérience sur la colonne</u></b>	36
IV.1.1) <u>Comparaison entre les différents appareils de mesure</u>	36
IV.1.2) <u>Suivi du passage de l'eau</u>	37
IV.1.3) <u>Suivi des herbicides</u>	38
<b><u>IV.2) Caractérisation de l'écoulement de l'eau par le modèle des ondes cinématiques</u></b>	39
IV.2.1) <u>Définitions</u>	39
IV.2.2) <u>Théorie des ondes cinématiques (O.C.)</u>	38
IV.2.3) <u>Résultats</u>	42
IV.2.3.1) <i>Modélisation de l'hydrogramme</i>	42
IV.2.3.2) <i>Caractérisation du flux à 10 cm de profondeur</i>	43

## CONCLUSION

## BIBLIOGRAPHIE

## ANNEXES

### Annexe 1 : Etalonnage des appareils de mesure

#### 1° Microtensiomètres :

- \* Méthode d'étalonnage
- \* Programme d'étalonnage des microtensiomètres
- \* Tensions mesurées, boîtiers I et J, à 5, 15 et 25°C
- \* Coefficients d'étalonnage
- \* Erreur type (écart-type des résidus)
- \* Equations d'étalonnage

#### 2° Sondes capacitives

- \* Méthode d'étalonnage
- \* Etalonnage  $\varepsilon = f(V_s)$
- \* Etalonnage  $\theta = f(\varepsilon)$
- \* Equations d'étalonnage

### Annexe 2 : Courbe de rétention et profil de densité apparente dans la colonne

Courbes de rétention

Erreurs de mesure

Comparaison modèle de Van Genuchten – expérience de  $h(\theta)$

Profil de densité apparente dans la colonne

### **Annexe 3 : Expérience sur le sol brun de Nancy le 09/03/1999**

Déroulement de l'expérience

Programme d'acquisition de données Campbell

Hydrogramme :

\* Données sur le flux en fonction du temps

\* Graphe de l'hydrogramme  $q = f(t)$

### **Annexe 4 : Potentiels matriciels**

Suivi des potentiels matriciels à 10 cm de profondeur

Suivi des potentiels matriciels à 40 cm de profondeur

### **Annexe 5 : Permittivité et teneur en eau volumique**

Sondes TDR

Sondes capacitives

Microtensiomètres

### **Annexe 6 : Modèles d'ondes cinématiques**

Présentation de la méthode de régression linéaire simple par les moindres carrés et application au modèle d'ondes cinématiques

Applications :

\* Estimation du paramètre  $\hat{\alpha}$  pour la courbe de tarissement de l'hydrogramme

\* Estimation du paramètre  $\hat{\alpha}$  pour la courbe de tarissement de  $\theta = f(t)$  par la sonde TDR à 10 cm de profondeur

### **Annexe 7 : Propriétés physiques et chimiques des herbicides et des solvants d'extraction**

Herbicides :

\* Atrazine

\* Trifluraline

Solvants :

\* Méthanol

\* Dichlorométhane

### **Annexe 8 : Courbes d'élution et teneurs en eau des herbicides dans le sol**

Equivalence comptage radioactif – masse d'herbicide appliquée à la colonne

Mode d'obtention du tracé des courbes d'élution des herbicides

Mode d'obtention de la teneur en herbicides sur le profil de la colonne

Valeurs numériques et courbes chromatographiques (HPLC)

### **Annexe 9 : Photographies**

Les appareils de mesure : sonde TDR, sonde capacitive, microtensiomètre

Le dispositif expérimental : implantation des appareils de mesure dans la colonne, système d'alimentation électrique et d'acquisition des données

Matériel d'utilisation pour l'obtention de la courbe de rétention  $h(\theta)$  : enceinte à vide, contenu d'une enceinte à vide

Matériel d'extraction des pesticides (ENSAIA – Nancy) : agitateur mécanique, évaporateur rotatif à vide

## LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX

### **FIGURES :**

Figure 1 : Paramètres définissant les différentes phases du sol	1
Figure 2 : Le bilan hydrique	3
Figure 3 : Courbes d'élution en déplacement miscible. a : effet piston, b : dispersion longitudinale, c : distribution bimodale, d : réaction chimique, e : exclusion	11
Figure 4 : Profil du sol brun à pseudogley	13
Figure 5 : Dispositif expérimental	14
Figure 6 : Graduation de la colonne	14
Figure 7 : Disposition des appareils à 10 et 40 cm de profondeur	15
Figure 8 : Protocole expérimental de l'extraction liquide/liquide	17
Figure 9 : Schéma de transit du signal TDR	21
Figure 10 : Représentation schématique d'un TDR à 3 conducteurs	21
Figure 11 : Schéma de la sonde capacitive	22
Figure 12 : Protocole expérimental de l'extraction solide/liquide	24
Figure 13 : Courbe de densité apparente	25
Figure 14 : Hydrogramme du sol brun	26
Figure 15 : Evolution de la teneur en eau volumique au cours du temps à -10 et -40 cm, TDR	26
Figure 16 : Evolution de la teneur en eau volumique au cours du temps à -10 et -40 cm, sondes capacitives	27
Figure 17 : Evolution du potentiel matriciel à 10 cm de profondeur	28
Figure 18 : Evolution du potentiel matriciel à 40 cm de profondeur	29
Figure 19 : Courbes de rétention à -10 cm et -40 cm	30
Figure 20 : Confrontation modèle - expérience des courbes de rétention	30
Figure 21 : Evolution de la teneur en eau volumique $\theta$ par les microtensiomètres à 10 cm de profondeur	31
Figure 22 : Evolution de la teneur en eau volumique $\theta$ par les microtensiomètres à 40 cm de profondeur	32
Figure 23 : Courbes d'élution	33
Figure 24 : Teneurs en pesticides dans le percolat	33
Figure 25 : Teneurs en atrazine et trifluraline dans le sol	34
Figure 26 : Teneurs en herbicides dans le sol	34
Figure 27 : Infiltration d'un pulse carré dans un milieu à double porosité d'après le modèle de Germann	40
Figure 28 : Comparaison entre les valeurs mesurées et estimées du flux d'eau en sortie de colonne	42
Figure 29 : Superposition des deux hydrogrammes : l'un est celui mesuré et l'autre est estimé par le modèle de Germann	43
Figure 30 : Superposition des valeurs mesurées par la TDR et de celles estimées par le modèle de Germann, à 10 cm de profondeur	44

### **TABLEAUX :**

Tableau 1 : Paramètres du modèle de Germann et variables estimées d'après son modèle	42
Tableau 2 : Paramètres de modélisation de la courbe $\theta(t)$ à 10 cm de profondeur à partir des TDR	44

# INTRODUCTION

L'usage et le devenir des pesticides dans le domaine de l'agriculture est un sujet dont se préoccupent de plus en plus les scientifiques, vis-à-vis de la protection de l'Environnement. L'INRA travaille sur ce sujet et le thème qui m'a été proposé à l'unité de Science du Sol en Avignon s'insère dans le cadre général d'une amélioration des connaissances sur le transport de ces substances polluantes pour minimiser les risques de contamination des eaux des nappes. Un des aspects scientifiques à approfondir est la correcte description des différents types d'écoulement de l'eau dans les sols en fonction de l'apport de l'eau et des conditions initiales. Le type d'écoulement détermine les modalités du transport des substances par l'eau. La quantité de pesticides, qui est transportée en profondeur à travers un profil de sol, dépend d'une part des interactions complexes entre les propriétés du sol, du climat et de la végétation, et d'autre part de la nature chimique de la substance considérée.

Un facteur prépondérant qui détermine la quantité de substance transportée est la vitesse moyenne de l'écoulement de l'eau. Celle-ci conditionne le temps de résidence de la substance dans le milieu et par conséquent les processus de dispersion hydrodynamique, de dégradation et d'adsorption de la molécule dans la phase solide du sol. A de faibles vitesses de lessivage du pesticide, l'eau circule dans les pores les plus petits, le temps de résidence de la molécule est élevé et les interactions biochimiques sont prépondérantes. Pour des vitesses élevées, les écoulements préférentiels à travers les macropores entraînent les solutés rapidement vers le bas du profil qui n'interagissent que faiblement avec la matrice solide.

L'ensemble du travail fourni dans mon projet de fin d'études s'inscrit dans le projet « Ecoulements Préférentiels » du PNRH (Projet National de Recherche en Hydrologie) qui regroupe de nombreux laboratoires comme le CNRS, l'INRA, le BRGM et l'ENSAIA.

En Lorraine, des études menées par l'ENSAIA et l'INRA ont permis de mettre en évidence un risque de contamination des sols en agriculture par les pesticides. Cette contamination est très variable suivant le type appliqué de pesticide, les conditions climatiques après le traitement et le type de sol. Le comportement du lessivage des pesticides est donc difficile à prédire. En plus, il a été observé que l'atrazine, herbicide, pollue continuellement plusieurs années après son application.

L'objectif de ce projet a été d'étudier à l'échelle locale le devenir de deux pesticides, l'atrazine et la trifluraline, et ce, en laboratoire grâce à une colonne de sol non remanié prélevé à Nancy. L'étude de cette colonne permettra de déterminer les propriétés hydrodynamiques du sol, les courbes d'élution des pesticides, ainsi que les teneurs en pesticides dans le sol. Enfin, l'utilisation d'un modèle d'ondes cinématiques permettra de caractériser l'écoulement de l'eau dans la colonne.

Ce rapport est constitué de quatre parties : tout d'abord une partie présentant les mécanismes de transfert dans les sols avec une application aux pesticides, ensuite dans une deuxième partie seront détaillés les matériels nécessaires à l'étude de la colonne et les méthodes de préparation (étalonnages, courbes de rétention...). Puis, dans une troisième partie, seront présentés les résultats de l'expérience, d'une part sur les propriétés hydrodynamiques du sol et d'autre part sur les résultats d'analyses chimiques réalisées au laboratoire Sols et Environnement de l'ENSAIA à Nancy. Enfin, en dernière partie, une discussion sera menée, ainsi que la présentation du modèle d'ondes cinématiques pour caractériser l'écoulement de l'eau.

# CHAPITRE I : MECANISMES DE TRANSFERT DANS LES SOLS ET APPLICATION AUX PESTICIDES

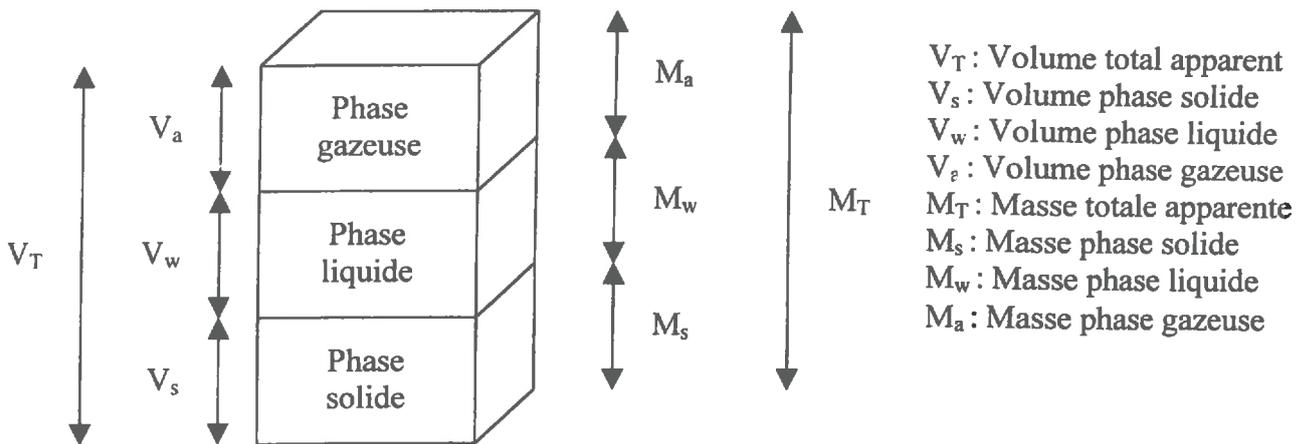
Ce chapitre rassemble les notions relatives au sol en général ainsi que l'écoulement de l'eau et des solutés à travers ce sol. Puis, une application aux pesticides et en particulier à l'atrazine et à la trifluraline, qui sont l'objet de ce projet, sera détaillée.

## I.1- Les processus de transfert de l'eau et des solutés dans les sols

### I.1.1) Rappels des propriétés physiques du sol

#### *I.1.1.1) Introduction*

Le sol est un complexe dynamique à trois phases qui s'interpénètrent et s'influencent réciproquement. La figure 1 présente les différents paramètres en relation avec le sol :



- $V_T$  : Volume total apparent
- $V_s$  : Volume phase solide
- $V_w$  : Volume phase liquide
- $V_g$  : Volume phase gazeuse
- $M_T$  : Masse totale apparente
- $M_s$  : Masse phase solide
- $M_w$  : Masse phase liquide
- $M_a$  : Masse phase gazeuse

Figure 1 : Paramètres définissant les différentes phases du sol

#### *I.1.1.2) Teneur en eau*

La teneur en eau du sol peut s'exprimer de deux façons :

\* Teneur en eau gravimétrique (ou massique) :  $W = \frac{M_w}{M_s}$  ( $M_w$  et  $M_s$  en g)

\* Teneur en eau volumique :  $\theta = \frac{V_w}{V_T} = \gamma \cdot W$  (en  $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ )

Avec  $\gamma$  : densité apparente du sol étudié et  $\gamma = \frac{M_s}{V_T}$  (en  $\text{g}/\text{cm}^3$ )

$\theta$  et  $W$  permettent de mesurer des quantités d'eau dans le sol.

#### *I.1.1.3) Potentiel de l'eau*

Le potentiel de l'eau dans le sol résulte d'un ensemble de forces existant entre le sol, l'eau et les solutés présents qu'il contient. L'état de pression de l'eau du sol est fonction des

forces auxquelles elle est soumise. Ainsi, lorsque la solution du sol subit une pression hydrostatique, c'est-à-dire lorsqu'elle est située en dessous d'une surface d'eau libre (par exemple une nappe phréatique), sa pression est supérieure à la pression atmosphérique. Inversement, sa pression sera inférieure à cette valeur lorsqu'elle est soumise à des forces de capillarité ou d'adsorption. On définit les potentiels suivants :

#### I.1.1.3.1) Potentiel matriciel

Le potentiel matriciel résulte des forces de capillarité et d'adsorption dues à la matrice du sol. Il est proportionnel à la différence de pression effective de l'eau par rapport à une pression de référence (par exemple, la pression atmosphérique).

On note :  $\psi = h = \frac{P_w - P_0}{\rho_w \cdot g}$  avec  $P_w$  : pression effective de l'eau (Pa)

$P_0$  : pression de référence (Pa)

$\rho_w$  : masse volumique de l'eau ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )

$\psi$  est exprimé comme énergie par unité de poids

#### I.1.1.3.2) Potentiel gravitationnel

Tout corps sur la surface terrestre est attiré vers le centre de la Terre par une force gravitationnelle. Pour élever ce corps contre l'attraction, une énergie doit être fournie, correspondant à l'énergie potentielle de gravitation. Dans le sol, le potentiel gravitationnel est l'élévation d'un point relativement à un point de référence. Par unité de poids, il s'écrit :

$\psi_g = -z$  avec  $z$  : profondeur dans le sol étudié.

Par convention, on prend  $z$  décroissant lorsqu'on se dirige vers le bas.

#### I.1.1.3.3) Potentiel total

Le potentiel total est la somme des deux potentiels précédemment exprimés. Il correspond à l'énergie nécessaire par unité de poids pour transporter de manière réversible et isotherme une infime quantité d'eau à une hauteur spécifique, à la pression atmosphérique, dans le sol.

On note  $\Phi = \psi + \psi_g = \psi - z$

Le potentiel total peut aussi s'écrire  $H = h - z$  (1)

Avec  $H$  : charge hydraulique totale (m)

$h$  : potentiel matriciel (m)

L'écoulement de l'eau s'effectue du point de plus forte énergie vers le point de plus faible énergie. Le potentiel total de l'eau est directement lié au potentiel matriciel. En effet, lorsque les composantes chimique, thermique et électrique ne sont pas prises en considération, sa détermination se réduit à celle du potentiel de pression.  $H$  est donc une notion très importante. Le potentiel de pression, en un point de zone saturée, est déterminé par la position de la surface libre de la nappe (piézométrie).

En zone non saturée, le potentiel de pression est mesuré avec les tensiomètres (dans une gamme tensiométrique de 0 à 7 mètres) et dépend de la teneur en eau du sol.

## I.1.2) Rappels des principaux mécanismes de transfert de l'eau

### I.1.2.1) Le bilan hydrique

Le bilan hydrique, entre un temps  $i$  et  $j$  ( $i < j$ ), représente sur une couche de sol déterminée au préalable, une comptabilisation des entrées et des sorties d'eau dans le sol étudié. La figure suivante schématise le bilan hydrique :

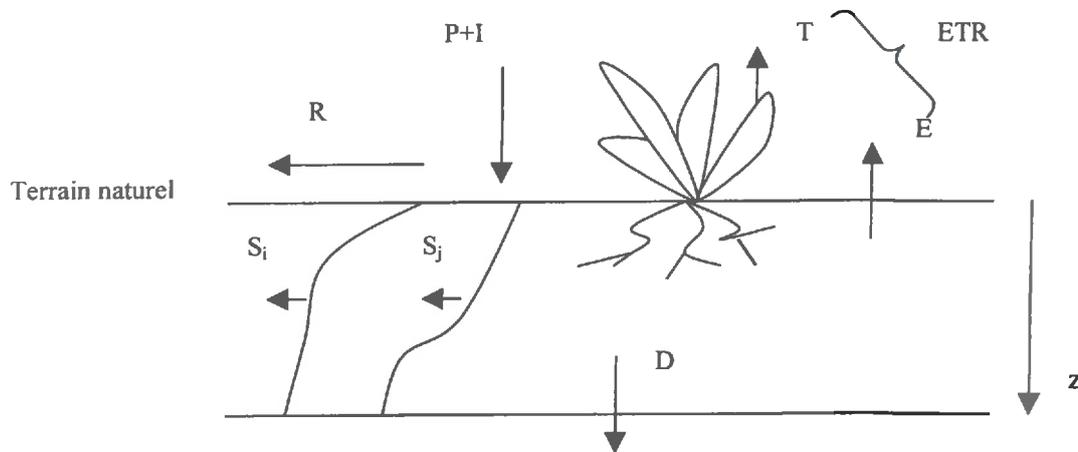


Figure 2 : Le bilan hydrique

Avec:  $z$  = profondeur du sol (cm)

$S_i, S_j$  = stock d'eau dans le sol aux dates  $i$  et  $j$  ( $j > i$ ) (mm)

$P$  = quantité d'eau apportée par les pluies (mm)

$I$  = quantité d'eau apportée par les irrigations (mm)

$T$  et  $E$  sont respectivement la transpiration au niveau des feuilles et l'évaporation du sol. L'ensemble  $E+T$  constitue l'ETR (EvapoTranspiration Réelle) (mm)

$D$  = drainage de l'eau (mm)

$R$  = quantité d'eau perdue par ruissellement (mm)

L'ensemble de ces paramètres permet d'établir l'équation du bilan hydrique sous l'hypothèse de flux verticaux) :

$$S_j = S_i + (P + I) - ETR - (D + R)$$

Le ruissellement de surface se manifeste quand le sol devient saturé ou lorsque les précipitations sont supérieures à la capacité d'infiltration. Les surfaces de ruissellement sont à l'origine des surfaces compactes comme des couloirs ; l'eau peut ainsi colmater les sols agricoles moins compacts créant des petits ruisseaux érosifs. Lorsqu'il se produit un ruissellement, le sol a aussi des risques d'être transporté. Pour des terrains pentus, les flux peuvent être concentrés dans les concavités alors que pour des terrains moins pentus à sol argileux et spécialement dans les zones de sol compact, les sédiments peuvent être transportés au pied de la pente. Ce risque existe généralement en automne et cette période coïncide avec l'application des pesticides...

Dans de nombreux captages, les flux souterrains sont les principaux modes de transport de l'excès d'eau. Cependant, dans les sols argileux en agriculture intensive, se pratique le drainage souterrain, permettant le contrôle de l'excès d'eau dans le sol et évitant un mouvement rapide de l'eau de l'horizon de surface vers les profondeurs.

### I.1.2.2) Equations de transfert de l'eau

Les mécanismes de transfert de l'eau sont issus de relations mathématiques permettant de représenter le plus efficacement ce qui se passe dans le sol. Les équations mathématiques sont les suivantes :

#### I.1.2.2.1) Conservation de la masse

L'équation de conservation de la masse traduit l'égalité entre la différence des masses entrante et sortante d'un volume pendant un intervalle de temps et la variation de la masse dans le volume pendant le même intervalle de temps. Elle s'exprime de la manière suivante :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -\frac{\partial q}{\partial z} \quad (2)$$

avec  $\theta$  = teneur volumique en eau ( $\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ )

$q$  = densité de flux volumique ( $\text{cm} \cdot \text{h}^{-1}$ )

$z$  = coordonnée spatiale, prise positive vers le bas et dont l'origine est choisie à la surface du sol (cm)

#### I.1.2.2.2) Equation dynamique

La loi de Darcy exprime la proportionnalité entre le flux d'eau et le gradient de potentiel auquel est soumise cette eau et qui provoque son mouvement. Dans le cas d'un sol à porosité homogène, elle s'écrit :

$$q = -K(\theta) \cdot \frac{\partial H(\theta)}{\partial z} \quad (3)$$

avec  $K$  = conductivité hydraulique du sol qui dépend de sa teneur en eau ( $\text{cm} \cdot \text{h}^{-1}$ )

$H$  = charge hydraulique (potentiel total créant l'écoulement) (cm)

A partir de la relation (1), la loi de Darcy devient :

$$q = -K(\theta) \cdot \left[ \frac{\partial h(\theta)}{\partial z} - 1 \right] \quad (4)$$

#### I.1.2.2.3) Equation générale de l'écoulement de l'eau

Cette équation est obtenue en introduisant l'équation dynamique (4) dans l'équation de conservation de masse (2), soit :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[ K(\theta) \left( \frac{\partial h}{\partial z} \right) - 1 \right] \quad (5)$$

### I.1.3) Rappels des principaux mécanismes de transfert des solutés

Les transferts de produits chimiques dans les sols s'effectuent, en général, par l'intermédiaire de l'eau, et leur étude doit considérer d'abord la caractérisation de l'hydrodynamique (Joao, 1993). Une fois le soluté appliqué au sol, il peut soit ruisseler à la surface, soit pénétrer dans le profil du sol vers une nappe d'eau. Quelques pesticides sont mobiles et peuvent être transportés par l'eau (Harris, 1995).

Les molécules organiques subissent des interactions avec les matrices solides et avec les micro-organismes qui limitent et modifient leur transport à travers le sol. Toutefois, il est difficile de prédire quel type de mécanisme intervient de manière prépondérante.

Outre le ruissellement et le drainage, l'adsorption et la biodégradation se rajoutent aux mécanismes de transfert des solutés.

En effet, la présence matière organique dans le sol peut avoir pour conséquence la rétention des pesticides par adsorption, mais également la biodégradation de ces composés en sous-produits dont les caractéristiques physico-chimiques et les propriétés de migration peuvent être très différentes de celles du composé mère. Ainsi, le risque de contamination des nappes souterraines est plus difficile à évaluer et à modéliser.

Green *et al.*(1987), définissent les notions suivantes relatives au mouvement des solutés dans le sol :

### 1.1.3.1) Flux massique et diffusion

Le flux massique est le mouvement des solutés avec le vecteur eau (convection) alors que la diffusion est le mouvement des molécules du soluté les unes par rapport aux autres sous l'effet d'un gradient de concentration. Le flux massique peut déplacer les solutés relativement loin en une courte période alors que la diffusion les déplace sur de très petites distances.

### 1.1.3.2) Dispersion hydrodynamique

Lorsque des composés chimiques sont appliqués au sol, ils se déplacent dans le profil de sol grâce à l'irrigation et aux précipitations d'eau. Convection et diffusion interviennent dans leurs mouvements. La convection entraîne le pic de concentration de ces composés en profondeur et la diffusion cause leur étalement de part et d'autre du pic. La combinaison de ces deux phénomènes s'appelle la dispersion hydrodynamique.

La modélisation du transfert de solutés dans les sols, la plus généralement utilisée, est basée sur le modèle convectif-dispersif (Joao, 1993) selon lequel la variation du stock de soluté par dispersion et par convection, toujours dans le cas d'un sol à porosité homogène, est :

$$\frac{\partial C\theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \theta D \frac{\partial C}{\partial z} \right) - \frac{\partial qC}{\partial z} \quad (6)$$

avec C = concentration en soluté dans la phase liquide (g.cm<sup>-3</sup>)  
 D = coefficient de dispersion (cm<sup>2</sup>.h<sup>-1</sup>)

A l'équation (6) sont rajoutées les interactions et les réactions chimiques et biologiques. On obtient ainsi l'équation plus générale du transfert d'un soluté, dans le cas où toute l'eau coule à une même vitesse :

$$\frac{\partial \rho_d S_i}{\partial t} + \frac{\partial \theta C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \theta D \frac{\partial C_i}{\partial z} \right) - \frac{\partial (qC_i)}{\partial z} + \sum_j \Phi_j^i(C_i, S_i, \dots) \quad (7)$$

avec S<sub>i</sub> = concentration de l'élément i dans la phase solide (g.g<sup>-1</sup>)  
 C<sub>i</sub> = concentration de l'élément i dans la solution (g.cm<sup>-3</sup>)  
 ρ<sub>d</sub> = masse volumique sèche du sol (g.cm<sup>-3</sup>)  
 Φ<sub>j</sub><sup>i</sup> = terme de source/puits (g.cm<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>)

D'après cette équation, les différents termes du bilan de masse représentent respectivement :

- (1) le taux d'accumulation (ou disparition) de l'élément  $i$  dans la phase solide
- (2) le taux d'accumulation (ou disparition) de l'élément  $i$  dans l'eau
- (3) le transport de masse par dispersion
- (4) le transport par convection (la vitesse moyenne de l'eau dans les pores est  $v = q/\theta$ )
- (5) les apports (ou consommations) de l'élément  $i$  (action des racines, réactions chimiques, évaporation, précipitation, adsorption irréversible, dissolution, biodégradation...)

### *1.1.3.3) Le flux préférentiel*

On appelle flux préférentiel le flux d'eau à travers les macropores. La présence de macropores dans un sol joue un rôle important sur le transport des solutés. Les macropores se développent dans le sol durant les saisons d'activité végétale. La plupart d'entre eux survivent jusqu'à la saison suivante (Isensee, 1992). On s'intéresse à ce phénomène pour deux raisons : l'écoulement rapide de produits toxiques vers les nappes d'eau et la remise en cause de la théorie du transport par convection-dispersion. Les équations mathématiques incluant la convection et la dispersion sont satisfaisantes pour modéliser l'écoulement de soluté dans des sols de porosité simple comme le sable. En revanche, les prédictions de ces mouvements dans des sols constitués d'agrégats sont en général moins bons (Green *et al.*, 1987).

## **I.2) Les pesticides dans les sols**

### I.2.1) Généralités

#### *I.2.1.1) L'usage des pesticides (Harris, 1995)*

Sur l'ensemble des pesticides utilisés dans le monde, 36% des pesticides appliqués sont des fongicides, 30% sont des herbicides et 11% sont des insecticides. De plus, 15% des pesticides servent à traiter les graines de culture et 8% sont utilisés pour réguler la croissance des plantes.

Le fongicide le plus utilisé est le fenpropimorphe (pour les céréales et les haricots). L'isoproturon et la cyperméthrine sont appliqués respectivement en tant que herbicide et insecticide.

#### *I.2.1.2) Stabilité des pesticides dans les sols*

Les mécanismes de diffusion et de convection sont complexes. La convection se produit plus rapidement dans certains pores et plus lentement dans d'autres. En dehors des cas des sols à agrégats massifs qui piègent beaucoup de pesticides et des mouvements d'eau rapides à travers les macropores durant la pluie, la diffusion des pesticides est généralement lente.

En combinant les effets de micropores sans agrégats et des macropores entre les agrégats, il en résulte une pénétration en profondeur de petites quantités de pesticides adsorbés très lentement, tandis que la majeure partie des pesticides est retenue dans les agrégats proches de la surface du sol, assurant une protection contre la lixiviation. Ceci a été observé dans plusieurs types de sols (Harris, 1995).

### *I.2.1.3) Pertes de pesticides dans l'eau (Harris, 1995)*

Les principales classes de pesticides trouvées dans les eaux de surface sont les herbicides. La raison est due à son usage répandu sur les terres argileuses pour limiter les pousses des adventices et pour protéger les graines exposées aux attaques provoquées par les micro-organismes.

Certains composés comme l'isoproturon sont persistants et demeurent une longue période dans le sol après leur application, risquant ainsi de percoler vers les nappes.

Une étude sur l'efficacité d'un tampon pour contrôler les mouvements de pesticides à la surface des eaux montre que les pertes de pesticides par ruissellement sont considérables aux Etats-Unis pour les sols cultivés sujets au ruissellement près des cours d'eau. Les anglais ont aussi montré que les pertes par drainage sont le principal vecteur de perte pour la plupart des terrains.

### I.2.2) Le transport de l'atrazine dans les sols

Des études ont été menées afin de comprendre comment l'atrazine se déplace dans le sol et quelles sont les capacités de ce dernier à retenir ce composé.

#### *I.2.2.1) Transport dans un sol sableux ou argileux*

Zsolnay (1991), a étudié deux sols de Munich dont l'un est composé de terreau sableux avec 1.9% de carbone organique et l'autre contient du terreau argileux avec 11.95% de carbone organique. Ces deux sols sont contenus dans deux colonnes de 10 cm de haut et 4 cm de diamètre interne. Elles sont irriguées avec 1 cm (12 ml) d'eau distillée puis avec 1 ml d'atrazine, marquée au carbone 14, à 240 µg/l (soit 2kg/ha).

Les résultats montrent que pour le sol sableux, 90.8% de l'atrazine se retrouve dans le lixiviat et 0.7% en moyenne reste dans la colonne. La microstructure de ce sol n'a pas d'influence sur le transport de l'atrazine et ses sous-produits. De plus, avec seulement 2 volumes de pore d'eau (volume de pore = volume d'eau contenu dans la colonne), il y a 90% de chances pour que l'atrazine percole ; les précipitations annuelles étant de 70 cm, soit un volume de pore de 6.1, 40% de l'atrazine appliquée peut percoler. Enfin, l'application d'un modèle de transport par convection-dispersion pour le drainage de l'atrazine fonctionne convenablement pour ce type de sol.

Pour ce qui est du sol argileux, les résultats concernant les teneurs en atrazine dans le filtrat et la colonne sont identiques à ceux vus précédemment. Toutefois, l'application du même modèle pour évaluer ces concentrations est un échec. En effet, avec ce type de sol la microstructure a une grande influence sur le transport de l'herbicide.

#### *I.2.2.2) Influence des macropores*

La présence des macropores favorise la percolation. Des colonnes de sol ont été étudiées en laboratoire (Isensee, 1992). Les deux types de sol utilisés sont les sols cultivés et non cultivés. Les colonnes sont irriguées grâce à un simulateur de pluie (voir chapitre II.2.1). A cette irrigation est ajouté de l'atrazine.

Pour un volume de pore de 1.7, 25% de l'atrazine percole dans le sol cultivé contre 44% dans le sol non cultivé. Les sols non cultivés contiennent dans les colonnes 2 à 7 macropores contre un seul pour les sols cultivés.

Ainsi, le soluté aura tendance à être plus retenu dans un sol cultivé que dans un sol non cultivé. De plus, le sol cultivé contient plus de matières organiques que l'autre, ceci entraînant une plus forte adsorption de l'atrazine.

### *1.2.2.3) Rétention des herbicides dans le sol*

Les principaux herbicides généralement étudiés sont : l'atrazine, la trifluraline, le bromacile, le diuron, la simazine, la terbuthylazine, la terbumétone et la terbutryne. Chacun de ces composés a un mode de percolation qui lui est propre et présente un risque de contamination des nappes souterraines caractéristique (Gomez *et al.*, 1993). L'étude en laboratoire consiste à utiliser des tubes en PVC de 40 cm de long et de 9 cm de diamètre interne remplis de sol séché tamisé à 4 mm. Sur le sol est appliqué l'herbicide, puis il est irrigué par de l'eau.

L'atrazine et le bromacile sont les deux herbicides les plus faibles dont les concentrations sont les plus faibles entre 0 et 6 cm de profondeur. Le bromacile a tendance à plus pénétrer en profondeur que l'atrazine.

En revanche, la terbuthylazine, la terbutryne et la trifluraline sont les produits les plus concentrés. De plus, après 15 jours de traitement, la formation de composés de dégradation issus des composés mère est très importante entre 0 et 6 cm de profondeur. Il apparaît également que la plupart des produits de dégradation percole mieux que leurs produits mère.

Enfin, l'application d'une mixture commerciale de triazine (20% d'atrazine, 15% de terbuthylamine et 15% de terbumétone) montre que l'atrazine est le produit qui percole le mieux devant le terbumétone puis la terbuthylamine.

Les caractéristiques des différentes percolations de ces pesticides et de leurs produits de dégradation montrent finalement que le risque d'accroître leur drainage vers les nappes d'eau souterraines est important.

## 1.2.3) Les moyens de rétention des pesticides dans le sol

Plusieurs types de moyens peuvent être mis en place pour éviter les pertes importantes de pesticides dans les sols. On distingue notamment les moyens pratiques relatifs à la culture, mais aussi des moyens plus poussés issus d'expériences menées en laboratoire.

### *1.2.3.1) Les moyens pratiques*

- L'usage restreint des pesticides :

L'usage restreint offre une possibilité de réduction de ces pertes dans les eaux de surface. Ceci peut se réaliser en changeant de culture sur terrain et en diminuant les taux d'application de pesticides. La diminution de fongicide amoindrit le risque de percolation (Harris, 1995).

- Conduite des cultures :

En pratiquant une rotation des cultures, qui aiderait à prévenir des maladies, et en la combinant avec une sélection de variétés de culture résistant aux problèmes agronomiques, il est possible de réduire le besoin en produits chimiques agricoles.

- Structure du sol :

Le développement de macropores dans la structure du sol, qui provoque le mouvement rapide des pesticides, a démontré que la manipulation du profil de sol aiderait à réduire le mouvement des pesticides (G.L Harris, 1995). Les cultures à enracinement profond

combinées à des systèmes de drainage, qui limitent les flux d'eau précoces d'automne, peuvent réduire l'éventualité de pertes rapides de pesticides.

- Tampon hydraulique :

En limitant les zones où les pesticides sont appliqués, le transfert par ruissellement de fortes concentrations sur de longues distances peut ainsi être évité.

### 1.2.3.2) Utilisation de polymères

Un seul produit ne peut pas empêcher des percolations de pesticides. Il a été montré que deux familles de polymères, ayant comme fonction chimique un ester (polyvinylpyrrolidone et éther méthylvinyl), sont capables de se complexer avec les composés aromatiques et en particulier avec certaines familles d'herbicides (Kolazi S. *et al.*, 1993).

Globalement, l'ensemble de ces deux familles a tendance à ralentir le processus de percolation. L'un de ces polymères appelé Agrimère DA 1 a été testé sur un sol de Floride et a montré sa capacité à limiter la percolation de trois herbicides appartenant à des espèces chimiques différentes et dont les propriétés physico-chimiques diffèrent largement, à savoir : l'atrazine, le dicamba et le métachlore.

Pour limiter le drainage de l'atrazine, utilisée en excès dans les sols cultivés par les agriculteurs pour compenser les pertes par dégradation, adsorption, volatilisation et lixiviation, l'utilisation de l'amidon semble être un excellent moyen de rétention (Gwen *et al.*, 1992). De nombreux procédés ont été développés pour enrober, encapsuler les herbicides avec une matrice d'amidon. Les procédés d'enrobage d'amidon résultent en des grains secs qui contiennent des poches d'herbicides piégés dans une matrice d'amidon.

Sur des colonnes de 40 cm de haut et 7.5 cm de diamètre, avec un sol à majorité sableux (98%) et une concentration en atrazine de 12.000 ppm, les résultats montrent qu'avec 0.44 volume de pore pendant 2 h, la rétention de l'atrazine dans les 5 premiers centimètres de la colonne de sol approche les 100% avec enrobage d'amidon contre seulement 18% sans ajout de polymères. Apparemment, peu d'atrazine a diffusé en dehors du grain d'amidon pendant la lixiviation.

Une autre méthode afin de réduire le mouvement de l'atrazine est l'utilisation de polymères acryliques. Ces polymères assimilés à un liquide sont ajoutés à l'atrazine, puis le mélange est pulvérisé dans le sol.

Avec 0.88 volume de pore pendant 4 h : certains polymères acryliques voient leur efficacité diminuer tandis que le grain d'amidon a toujours une très bonne efficacité de rétention. De plus, on retrouve beaucoup plus d'atrazine à 30-40 cm de profondeur alors qu'il n'y en avait très peu précédemment.

Avec 0.88 volume de pore pendant 12 jours : moins d'atrazine est retenue à la surface du sol en comparaison avec le cas précédent. Avec une période plus longue, l'atrazine peut mieux diffuser à travers les polymères acryliques et les grains d'amidons ont tendance à produire le même effet et à se dégrader (77.2% de rétention en surface contre 100% dans les deux premiers cas).

Les grains d'amidon semblent être le meilleur polymère en matière de rétention de l'atrazine puisqu'il y a près de 100% de rétention en surface et le polymère ASE 108 est celui parmi les polymères acryliques qui retient le mieux l'atrazine.

### I.2.3.3) Utilisation de la matière organique dissoute (MOD)

L'adsorption de quelques pesticides non ioniques par une phase solide ou par de la matière organique n'est pas un procédé réversible (Dar-Yuan *et al.*, 1989). Ceci permettrait ainsi de contenir ces pesticides dans le sol sans qu'il y ait de risques de relargage vers les nappes souterraines. La matière organique étudiée contient de l'acide humique prélevé au Texas et de l'acide fulvique. La préparation de la MOD consiste à dissoudre les diverses sources de matière organique par agitation. Le surnageant est filtré et le filtrat obtenu est la MOD. Les cinq pesticides non ioniques considérés sont : le DDT, le lindane, la prométryne, le napropamide et le bromacile.

Il est ainsi prouvé que le caractère hydrophobe des pesticides non ioniques n'est pas le seul critère d'association avec la MOD, en effet, le napropamide qui est moins hydrophobe que le lindane et le prométryne présente une meilleure association avec l'acide humique dissous. De plus, cet acide semble être le mieux adapté à l'association avec ces pesticides.

L'ajout d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  entraîne une plus forte agrégation du polymère humique que s'il s'agissait des ions  $\text{K}^+$  et  $\text{Na}^+$  principaux cations présents dans ce polymère. Ainsi, l'augmentation des agrégats diminue la surface par unité de masse qui s'associe au napropamide.

La diminution du pH n'a pas d'effets sur l'association. Les isothermes de Freundlich montrent que cette association n'est pas complètement réversible. La possibilité de formation irréversible d'un complexe entre un pesticide non ionique et la MOD peut augmenter le potentiel de celle-ci à amoindrir la mobilité du pesticide dans le sol.

Globalement, l'efficacité de rétention de ces pesticides permet de classer les trois types de composés (acide humique, fulvique et matière organique) de la façon suivante :

acide humique dissous > matière organique > acide fulvique dissous

Finalement, le fait qu'un pesticide puisse s'associer avec la MOD a des effets significatifs sur l'adsorption, la biodégradabilité et les propriétés de migration du complexe vis-à-vis du pesticide libre. Cependant, l'impact de la MOD dépend de la fraction de pesticide associée à celle-ci.

### I.2.4) Courbe d'éluion et son interprétation

Les courbes d'éluion retracent l'évolution de la concentration relative d'un traceur dans une eau éluée ( $C/C_0$ ) en fonction du volume relatif d'eau déplacée ( $V/V_0$ ). Les notations utilisées sont les suivantes :

- $C_0$  : concentration du traceur dans la solution d'irrigation
- $C$  : concentration du traceur dans le percolat
- $V$  : volume écoulé
- $V_0$  : volume poral total

Le tracé des courbes d'éluion décrit le temps relatif par la solution d'irrigation pour s'écouler à travers une colonne de sol, ou pour les solutés du fluide déplacé d'établir un équilibre chimique avec le sol.

Des études menées par Biggar et Nielsen (1962) ont montré l'établissement, au contact des solutions, d'une zone de mélange dont les caractéristiques varient au cours du temps. Elles dépendent de la vitesse du flux liquide dans le milieu poreux (phénomène de dispersion mécanique), de la nature et de la concentration des produits (phénomène de diffusion moléculaire) ainsi que des interactions entre la phase solide et la phase liquide (phénomène d'adsorption).

Il existe plusieurs formes de courbes d'élution en injection de type continu (figures 3 a, b, c, d et e) :

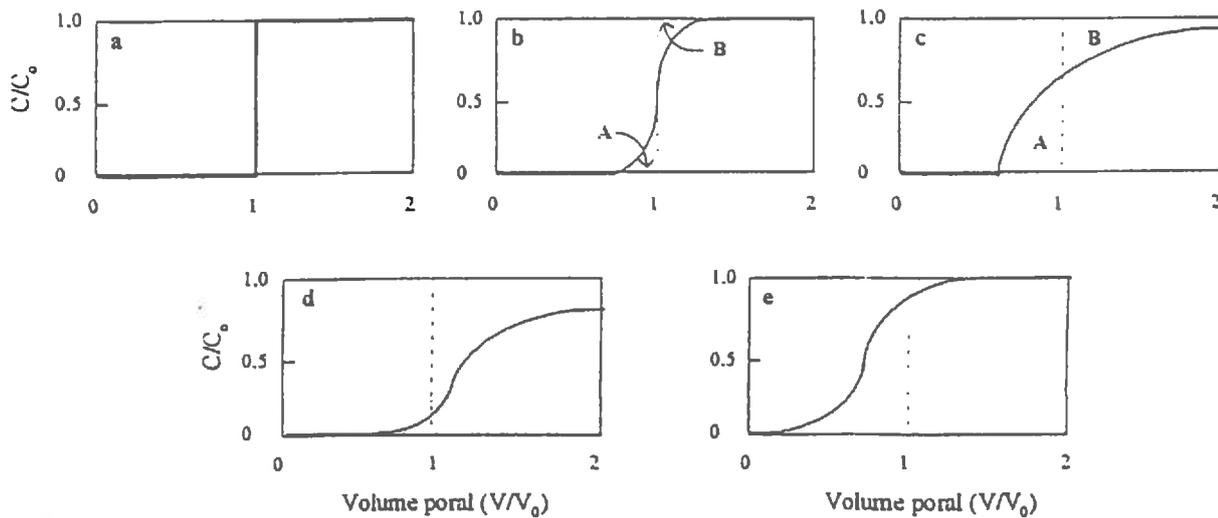


Figure 3 : Courbes d'élution en déplacement miscible. a : effet piston, b : dispersion longitudinale, c : distribution bimodale, d : réaction chimique, e : exclusion.

La courbe d'élution *a* correspond à une courbe de référence qui n'est jamais observée dans les milieux poreux naturels. Elle décrit un « effet piston », c'est-à-dire un déplacement complet de l'eau présente par l'eau incidente, sans qu'il y ait de mélange à l'interface entre les deux fluides.

Tous les autres cas intervenant en milieu naturel (courbes *b*, *c*, *d*, *e*) présentent une courbe sigmoïde, indiquant la présence d'une zone de mélange entre l'eau apportée et l'eau présente dans le milieu. Ce mélange progressif est dû à la dispersion hydrodynamique, conjuguant les effets de la diffusion moléculaire du soluté et des variations microscopiques de la vitesse du flux dans les pores de tailles différentes.

La courbe d'élution *b* correspond à un flux avec dispersion longitudinale, caractérisant une distribution normale de la vitesse de pore. La courbe *c* est caractérisée par une distribution bimodale de la vitesse de pore, en milieu d'agrégats de tailles égales et saturé en eau. Dans ces deux derniers cas, il n'y a pas eu de réaction de soluté suivi, ce qui est reflété par une aire sous la courbe jusqu'à 1 volume poral (A), égale à l'aire au-dessus de la courbe pour les valeurs supérieures à 1 volume poral (B). L'aire A représente la quantité d'eau ou de soluté qui n'est pas déplacée aisément (volume d'eau retenu).

Par opposition, les courbes *d* et *e* retracent l'élution d'un traceur ayant subi respectivement une réaction chimique ou une exclusion lors de son passage dans le milieu poreux. Une exclusion induit une translation de la courbe d'élution vers la gauche à cause de certains anions qui peuvent subir un phénomène de répulsion par les surfaces des particules du sol chargés négativement.

Les facteurs pouvant affecter la forme des courbes d'élution sont : la vitesse d'écoulement, la texture, la teneur en eau du sol, le coefficient de diffusion du soluté, l'adsorption, l'exclusion et la longueur de la colonne (Biggar et Nielsen, 1962).

En milieu hétérogène, plusieurs auteurs ont noté la percée rapide de traceurs dans les colonnes de sol présentant des macropores ou des fissures (Kissel *et al.*, 1973). L'utilisation de traceurs colorés a montré que ce phénomène n'était pas provoqué par les effets de bords (écoulement le long des parois des colonnes). L'observation des zones colorées après découpage des colonnes a en effet montré qu'elles étaient localisées sur les parois des macropores (Bouma et Dekker, 1978). Ce phénomène reflète le processus de flux préférentiel, où seule une faible partie de la porosité ou de l'eau contenue initialement dans le sol participe au transport.

En conclusion, cette partie rassemble les éléments nécessaires pour comprendre les mécanismes de transfert de l'eau et des solutés dans le sol, à partir d'études théoriques mais aussi, à partir de nombreux essais réalisés en laboratoire. L'application aux pesticides est très intéressante car ces composés sont largement utilisés en agriculture et leurs effets sur l'homme s'ils sont consommés sont susceptibles d'être néfastes. L'étude du sol prélevé à Nancy dans une colonne va permettre de comprendre les divers mécanismes de transport du soluté sur le profil de la colonne. Le chapitre suivant consistera à présenter les modes d'obtention des résultats relatifs aux propriétés hydrodynamiques de ce sol ainsi que les courbes d'élution des pesticides appliqués.

## CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

Ce deuxième chapitre présente le protocole expérimental servant à étudier une colonne de sol. Dans un premier temps le dispositif expérimental sera détaillé, puis ensuite seront expliqués les étalonnages des différents appareils. Enfin, dans un deuxième temps seront expliquées les méthodes d'analyses chimiques des solutions percolées et contenues dans la colonne.

### II.1- Présentation du matériel

#### II.1.1) Le sol étudié

##### II.1.1.1) Situation géographique

Le terrain naturel se trouve à une douzaine de kilomètres au Nord-Est de Nancy. Il s'agit du domaine de La Bouzule situé dans la partie occidentale du Plateau Lorrain. Cette formation représente environ 280.000 hectares, soit 12% de la surface totale de la Lorraine.

##### II.1.1.2) Caractéristiques pédologiques

Le sous-sol est constitué par des formations du Sinémurien : tantôt argileuses, tantôt marno-calcaires. Ces formations sont peu perméables et n'assurent pas un drainage naturel satisfaisant des sols.

Le sol étudié est un sol brun lessivé à pseudogley (le gley est un sol gris-vert en anoxie, c'est-à-dire hydromorphe), un sol limono-argileux à nappe perchée temporaire en position de replat. Son profil est schématisé à la figure 4 :

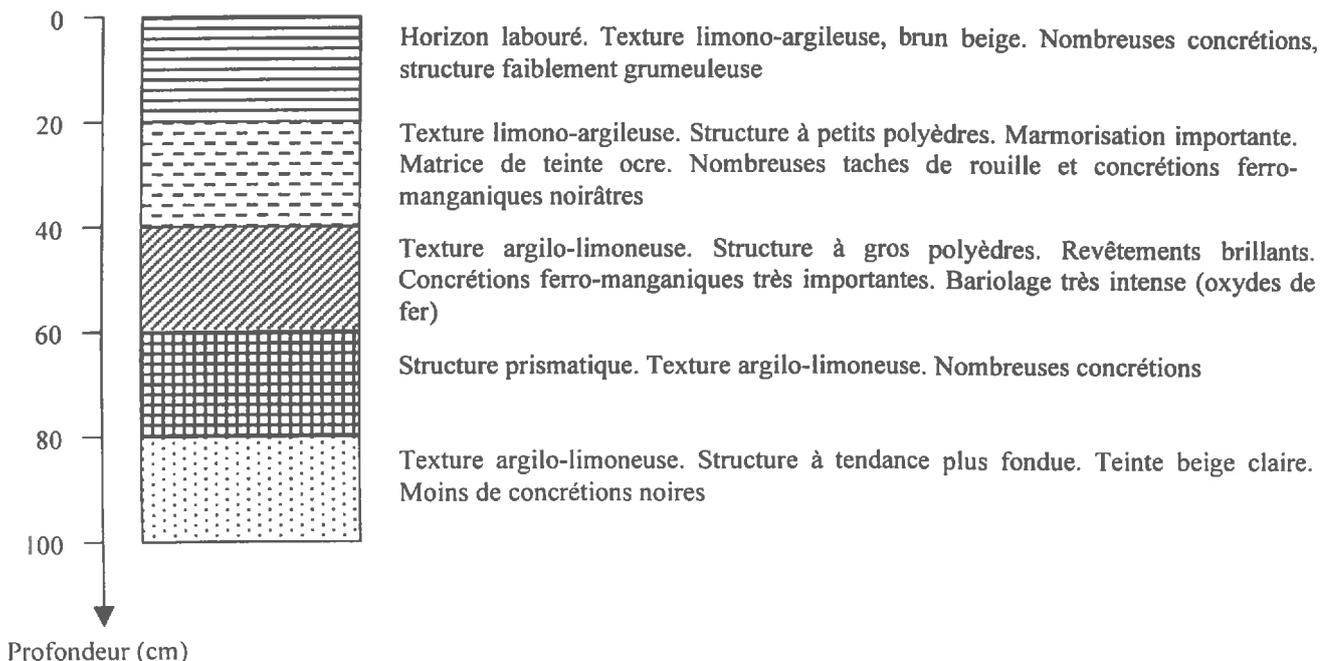


Figure 4 : Profil du sol brun à pseudogley

## II.1.2) Le dispositif expérimental

### II.1.2.1) Prélèvement de la colonne

Le sol a été prélevé dans une colonne de 54.5 cm de haut et de 28.5 cm de diamètre interne. La hauteur a été choisie ainsi car elle est suffisante pour les essais qui vont être réalisés. Sur ce sol a été cultivé le maïs pendant une vingtaine d'années, mais depuis 1989, ce sol subit une rotation maïs – céréales à paille (blé, orge).

### II.1.2.2) Description de l'expérience

#### II.1.2.2.1) Dispositif expérimental

La figure 5 schématise le dispositif expérimental de l'étude :

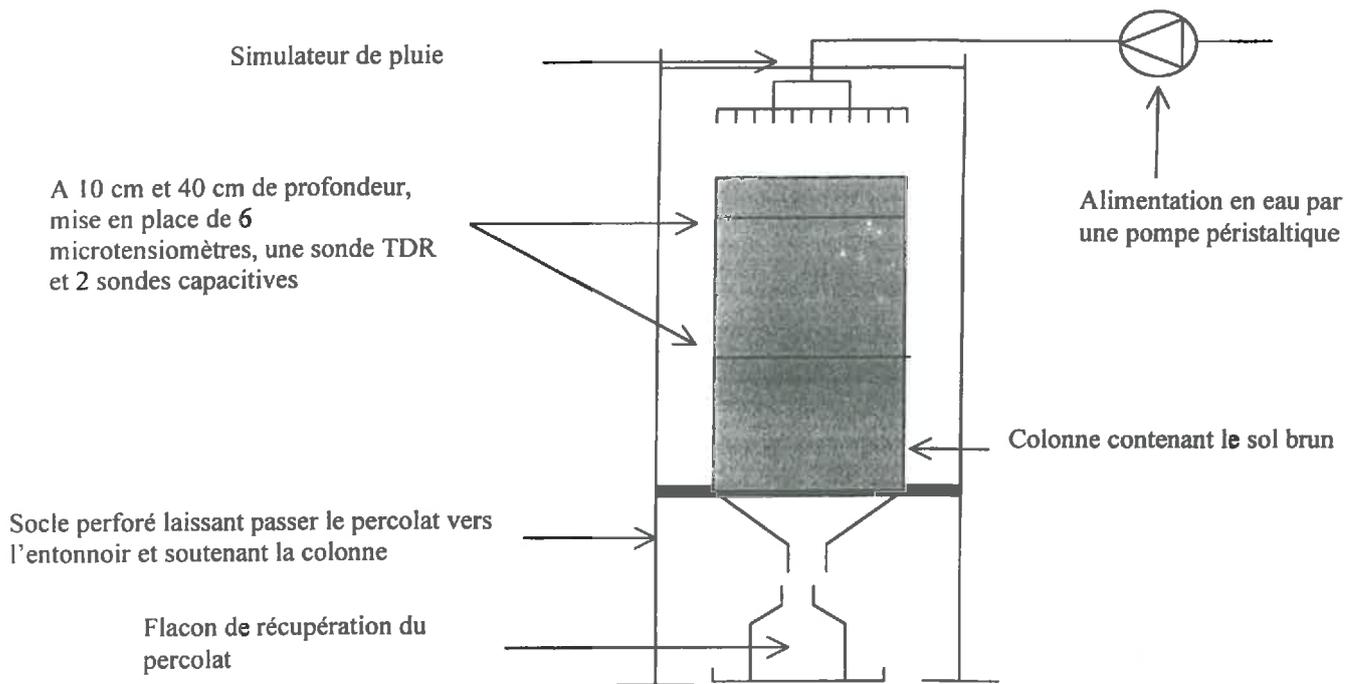


Figure 5 : Dispositif expérimental

La colonne est graduée de la façon suivante (voir figure 6):

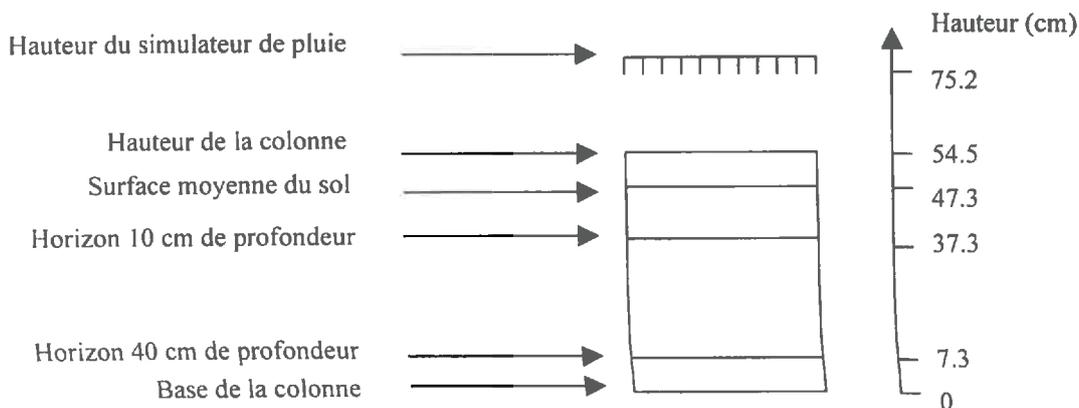


Figure 6 : Graduation de la colonne

Les microtensiomètres, les TDR et les sondes capacitives sont disposés à 10 cm et 40 cm de profondeur, en raison des deux natures différentes du profil de la colonne.

Pour chaque horizon, ces appareils sont disposés de la façon suivante (figure 7) :

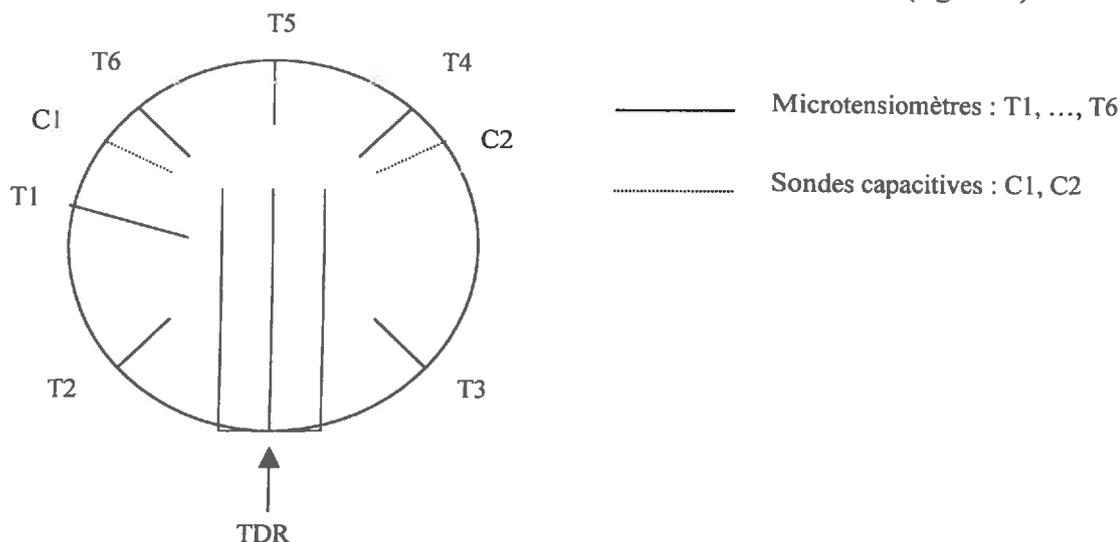


Figure 7 : Disposition des appareils à 10 et 40 cm de profondeur (coupe transversale)

Les microtensiomètres sont implantés à 5 cm vers le centre de la colonne. Toutefois, un des 6 microtensiomètres est disposé à 8 cm (T1). Ces derniers sont regroupés par 6 dans un boîtier avec en plus un capteur de température. Ces boîtiers tensiométriques sont placés juste à la hauteur de l'horizon étudié. Le boîtier I sera à -10 cm et le boîtier J à -40 cm.

Les sondes capacitives, comme les microtensiomètres sont disposées vers le centre de la colonne à 5 cm.

La sonde TDR, dont les tiges mesurent 20 cm est placée intégralement dans la colonne.

L'expérience consiste à simuler une pluie après l'application de deux pesticides en surface. Les paramètres suivis servent à caractériser l'écoulement de l'eau et le transport des pesticides :

- Le transfert de l'eau est étudié à partir :
  - Des microtensiomètres pour mesurer un potentiel hydrique et la teneur en eau volumique, localement, sur chaque horizon.
  - Des sondes TDR pour mesurer une teneur en eau volumique  $\theta$  moyenne sur l'horizon.
  - Des sondes capacitives pour mesurer localement  $\theta$ .
  - L'hydrogramme de drainage  $q = f(t)$
- Le transfert des pesticides sera suivi par :
  - Les analyses chimiques dans le sol pour déterminer les teneurs en pesticides dans la colonne.
  - Les analyses dans le percolat pour établir la courbe d'éluion.

#### II.1.2.2.2) Application des pesticides

Un mélange de méthanol, d'atrazine et de trifluraline est appliqué à la surface de la colonne. Le méthanol permet de solubiliser l'atrazine et la trifluraline très peu solubles dans l'eau. Le volume de solution utilisé est de 200 mL. L'atrazine et la trifluraline sont marqués

au carbone 14. La solution contient 10.1 mg d'atrazine et 11.5 mg de trifluraline soit respectivement environ 1000g/ha et 1100g/ha, quantités utilisées en agriculture.

La répartition à la surface se fait à l'aide d'une pipette. Afin qu'elle soit homogène, l'application est réalisée 10 fois, soit 20 mL par application, sur toute la surface de la colonne.

Une fois les pesticides appliqués, il est nécessaire d'attendre 24 heures avant la mise en route du simulateur de pluie, temps nécessaire à leur adsorption et à la volatilisation du méthanol.

## II.2 Méthodes de mesure

### II.2.1) Le simulateur de pluie

Le simulateur de pluie va permettre d'arroser la colonne. Sa circonférence est égale à celle de la colonne. Il est constitué des éléments suivants (voir photos annexe 9):

- Un assemblage du système goutte à goutte contenant 57 capillaires répartis uniformément sur la surface.
- Une hauteur d'eau assurant un gradient de pression pour faire sortir l'eau des capillaires.
- Une pompe péristaltique permettant de réguler le débit des précipitations.

Le débit choisi est de 32.4 mm /h, il correspond à une pluie assez soutenue. La durée d'irrigation est de deux heures et neuf minutes.

La détermination de l'intensité de la pluie est simple : on mesure la quantité d'eau déversée par le simulateur par unité de temps à l'aide d'une balance électronique, avec une vitesse de pompe donnée. Cette masse d'eau est équivalente à un volume, sachant que la masse volumique de l'eau est de 1000 kg/m<sup>3</sup>, soit 1 g/mL. Pour obtenir des millimètres d'eau, il suffit de diviser ce volume par la surface occupée par le sol. Le diamètre interne de la colonne étant de 28.5 cm, sa surface vaut : 638 cm<sup>2</sup>.

L'étude de ce simulateur montre que la répartition des gouttes de pluie est quasi homogène et que le débit reste constant au cours du temps pour une vitesse de pompe fixée.

### II.2.2) Obtention de la courbe d'élution et de l'hydrogramme de drainage

Les flacons de récupération en verre ont une contenance de 200 ml et sont remplacés toutes les fois où le volume atteint la valeur de 150 ml.

Les objectifs de ces récupérations sont de :

- Faire une analyse chimique des composés présents dans le percolat, en vue d'établir la courbe d'élution des pesticides.
- Etablir un hydrogramme de drainage.

#### *II.2.2.1) Hydrogramme de drainage*

Un hydrogramme correspond au suivi du volume d'eau en entrée et en sortie de colonne au cours du temps. Grâce à celui-ci, il est possible de connaître le débit, mais aussi le flux d'eau en entrée et en sortie.

L'hydrogramme en entrée de la colonne est inutile puisqu'on sait que l'intensité de la pluie est constante au cours du temps.

Pour la sortie, deux méthodes sont possibles :

- Soit on change de flacon dès qu'il contient le volume fixé, grâce à une balance électronique placée sous la colonne, et on mesure le temps mis pour arriver à cette valeur.
- Soit on fixe une durée et on change de flacon à chaque période. On mesure ensuite le volume de solution contenue dans le flacon.

La première méthode semble être la plus pratique, car on ne sait pas à l'avance quelle quantité de solution va arriver en bas de la colonne. Il ne faudrait pas que pour un temps fixé, le flacon ne puisse contenir tout le percolat...

### II.2.2.2) Courbe d'éluion

Deux courbes d'éluion vont être élaborées, l'une pour l'atrazine et l'autre pour la trifluraline. Pour aboutir à ces résultats, on procède à une extraction liquide/liquide et à une séparation des deux composés par HPLC. Le schéma du protocole est présenté à la figure qui suit :

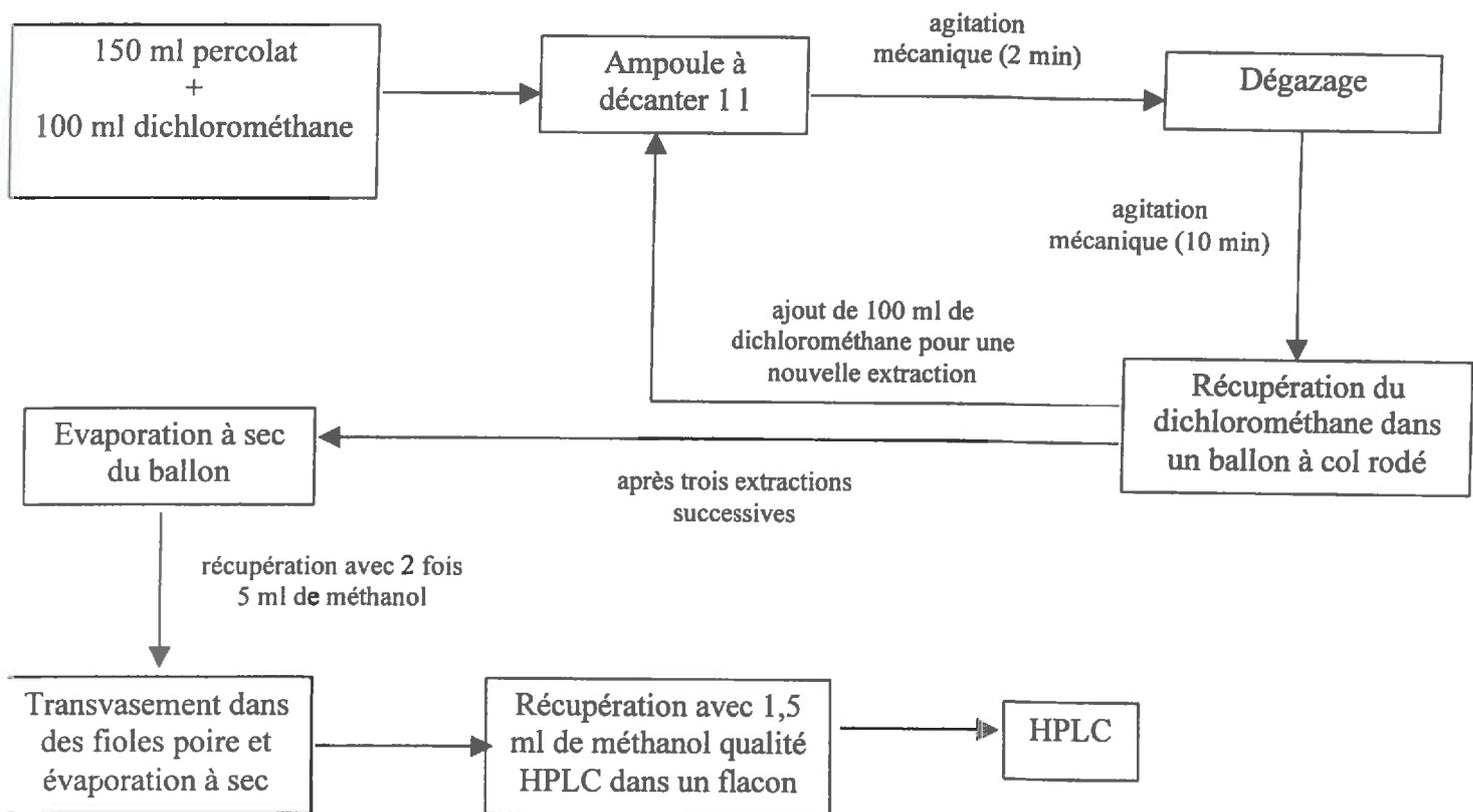


Figure 8 : Protocole expérimental de l'extraction liquide/liquide

Les 150 ml de solution contenus dans chaque flacon de percolat sont disposés dans une ampoule à décanter avec 100 ml de dichlorométhane. Ce solvant est insoluble dans l'eau et va extraire les pesticides contenus dans le percolat. L'ampoule à décanter est soumise à une agitation mécanique pendant 10 minutes. Au bout de ces 10 minutes, les 100 ml de dichlorométhane sont récupérés dans un ballon à col rodé. On réitère ce procédé trois fois, soit trois extractions. Le solvant est toujours récupéré dans le même ballon correspondant à un flacon de percolat. Après trois extractions, le solvant est évaporé à sec dans un évaporateur rotatif sous vide.

Cet appareil est constitué d'une colonne inclinée avec à l'intérieur une spirale en verre où circule de l'eau froide pour condenser les vapeurs de dichlorométhane que l'on récupère dans un ballon en verre. Le ballon à col rodé est fixé au pied de la colonne est tient grâce à une dépression fournie par une pompe à vide en tête de colonne. De plus, le ballon à col rodé tourne dans un bain thermostaté à 40°C pour éviter une évaporation trop rapide (voir photos annexe 9).

Après l'évaporation à sec, on récupère les résidus contenus dans le ballon à col rodé avec deux fois 5 ml de méthanol que l'on transvase dans une fiole poire. Une nouvelle évaporation à sec est effectuée. Enfin, on récupère le résidu avec exactement 1.5 ml de méthanol qualité HPLC que l'on transfère dans un flacon pour HPLC.

Au total, 23 flacons seront remplis de solutions à analyser, correspondant aux 23 flacons de percolat obtenus durant l'expérience sur la colonne.

La chromatographie est une technique qui permet de séparer et de doser les constituants d'un mélange, et ici, en l'occurrence, l'atrazine et la trifluraline. Il s'agit donc d'une technique séparative.

La séparation des solutés va s'effectuer dans une colonne chromatographique remplie d'une phase stationnaire, c'est-à-dire de billes de solide dont les propriétés physico-chimiques permettent de retenir certains composés. La solution injectée dans la colonne est la phase mobile.

L'HPLC (High Pressure Liquid Chromatography) est la chromatographie en phase liquide. Du fait d'une haute pression (de l'ordre de 80 bars), la phase stationnaire a une granulométrie très fine (5  $\mu\text{m}$ ). La pression est générée par une pompe. Cette pompe permet de fournir la phase mobile à la colonne. Cette phase mobile est constituée d'acétonitrile et d'eau ultrapure. La pompe fonctionne en mode gradient d'élution (composition de la phase mobile variable au cours du temps). Son débit est de 0.8 ml/min. Il est adapté à un optimum de séparation.

Deux détecteurs sont associés à l'appareil :

- Un détecteur UV, dont la longueur d'onde de détection est de 220 nm pour les deux composés.
- Pour des solutions contenant des éléments radioactifs, comme dans notre cas, un détecteur de radioactivité  $^{14}\text{C}$  est couplé au détecteur UV, dans une fenêtre de comptage comprise entre 0 et 150 Kev.

L'appareil HPLC fonctionne en phase inverse, c'est-à-dire que la phase stationnaire est apolaire et que la phase mobile est polaire. Ainsi, le composé le plus apolaire sortira le dernier de la colonne.

La phase de la colonne chromatographique est une C18. La phase stationnaire est en silice gréffée chimiquement par des procédés de silanisation avec des composés chimiques apolaires ( $\text{Si}-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$ ). La température de la colonne est de 22°C, sa longueur de 30 cm et son diamètre 4 mm (nom de la colonne : Licrosphere (MERCK)).

Pour connaître la proportion d'acétonitrile et d'eau dans la phase mobile, il faut trouver les conditions optimales d'élution des deux pesticides, à savoir que le temps d'élution doit être le plus court possible et que les pics ne doivent pas se chevaucher (pas de coélution). On réalise plusieurs essais en partant de 95% d'acétonitrile et de 5% d'eau ultrapure. La part de l'eau est progressivement augmentée jusqu'à l'optimum de séparation et de temps d'analyse.

La courbe chromatographique obtenue représente le comptage radioactif de 400  $\mu\text{l}$  de solution (en DPM) en fonction du temps. Deux pics en plus de celui de la phase mobile apparaissent. Pour savoir à quel composé appartient le pic, les temps de rétention de chaque

herbicide sont évalués préalablement en les injectant individuellement. L'aire des pics est calculée et on en déduit les pourcentages de prépondérance de chaque composé. Dans l'annexe 8 se trouve un exemple de courbe chromatographique pour le premier flacon de percolat.

Parallèlement à cette extraction, la radioactivité contenue dans chaque flacon a été évaluée par un appareil appelé scintillateur liquide. On place dans des flacons 1 ml de solution en présence de 10 ml de scintillant (ultimagold) permettant l'expression de la radioactivité. On obtient pour chaque flacon un comptage par ml. La radioactivité totale est ainsi connue en multipliant par 150.

On connaît d'autre part la quantité de radioactivité appliquée à la surface de la colonne : atrazine : 161.998.600 DPM et trifluraline : 215.912.730 DPM

A partir de ces valeurs, il est possible de tracer les courbes d'éluion pour chaque composés (voir principe annexe 8).

### II.2.3) Obtention de la teneur en eau volumique $\theta$ par différentes méthodes

L'obtention de  $\theta$  peut être réalisée par trois méthodes : l'usage de microtensiomètres, de sondes capacitatives et de sondes TDR. Cette dernière donne une teneur en eau volumique moyenne sur un horizon donné tandis que les microtensiomètres et les sondes capacitatives donnent des valeurs locales. Ensuite, l'obtention de  $\theta$  nécessite de connaître le potentiel matriciel pour les microtensiomètres et la permittivité pour les sondes capacitatives et les TDR. Ces trois appareils de mesure vont être présentés maintenant.

#### *II.2.3.1) Les microtensiomètres*

- Principe :

Un microtensiomètre est constitué d'une bougie poreuse, généralement en céramique, fixée à l'extrémité inférieure d'un capillaire de 3 mm de diamètre rempli d'eau dégazée. Une fois mis en place dans le sol, l'eau de la bougie poreuse, initialement à pression atmosphérique, se trouve en contact avec l'eau du sol qui est sous tension. Au cours de l'équilibrage qui s'ensuit, une tension hydraulique est créée ce qui a pour effet de faire chuter la pression hydrostatique de la colonne d'eau qui se trouve dans le capillaire fermé hermétiquement.

Les boîtiers tensiométriques sont reliés à une centrale d'acquisition de données Campbell de type CR7. En effet, les valeurs délivrées par les microtensiomètres sont des tensions électriques, en mV. Ainsi, chaque microtensiomètre est relié à la centrale par deux fils qui affiche une différence de potentiel. Ces différences de potentiel peuvent être directement lues sur l'écran de la centrale ou sur un PC relié à la centrale, ce qui est plus pratique pour visualiser l'ensemble des données. L'affichage des différences de potentiels pour chaque microtensiomètre nécessite au préalable l'élaboration d'un programme informatique (voir annexe 1).

- Étalonnage :

Connaissant les différences de potentiel, il est possible de relier ces valeurs à la pression hydraulique  $H$ , pression mesurée en mètre d'eau, grâce à une droite d'étalonnage.

La méthode d'étalonnage, ainsi que les paramètres d'étalonnage sont présentés dans l'annexe 1.

Il est donc nécessaire d'établir au préalable la courbe de rétention du sol  $h(\theta)$  avec  $\theta$  teneur en eau volumique et  $h$  potentiel matriciel.

- Courbe de rétention  $h(\theta)$  :

Le matériel nécessaire à l'élaboration de cette courbe est l'utilisation de Presses de Richards ou Enceintes à Vide (EV). Le sol étudié va être séché pendant 24 heures à 105°C dans une étuve puis tamisé à moins de 2 mm.

Les EV sont des enceintes métalliques contenant à mi-hauteur une plaque poreuse en céramique de 2 mm d'épaisseur. Il existe différentes plaques, chacune ayant une porosité adéquate à la pression qui va lui être imposée.

On dispose sur la plaque des anneaux métalliques de 3 cm de diamètre interne et 1 cm de haut que l'on remplit de sol tamisé à moins de 2 mm. La plaque est au préalable humidifiée avec de l'eau déminéralisée. On sature ensuite les échantillons d'eau, puis, au bout de 24 heures, la plaque avec les anneaux est disposée dans l'EV. Elle est fermée et on lui impose la pression désirée. L'ensemble reste ainsi durant 24 heures. Pendant cette période, la pression appliquée va entraîner l'eau contenue dans les échantillons à travers la plaque poreuse, jusqu'à atteindre un équilibre où l'eau ne s'écoule plus. En effet, il arrive un moment où les forces de pression s'équilibrent avec les forces matricielles du sol. Cette eau est évacuée à l'extérieur de l'enceinte grâce à un capillaire.

Au bout de 24 heures, le sol contenu dans l'anneau est pesé, afin d'obtenir la masse humide. Ensuite, il est séché à l'étuve à 105°C pendant 24 heures, puis est à nouveau pesé.

$$\text{Le teneur en eau gravimétrique vaut : } W = \frac{M_H - M_S}{M_S}$$

avec :  $M_H$ : masse humide (g)

$M_S$ : masse sèche (g)

Dans le but d'obtenir une bonne courbe de rétention, il faut nécessairement de nombreux points de mesure. La pression maximale qui peut être imposée est de 15 bars (150 mH<sub>2</sub>O). Les pressions appliquées,  $h$ , sont : 0.2, 0.5, 0.8, 1, 3, 4, 7, 10, 12 et 15 bars.

La teneur en eau volumique est reliée à la teneur en eau gravimétrique par la relation :  
 $\theta = \gamma \cdot W$  avec  $\gamma$  densité apparente du sol étudié

A partir de maintenant, on connaît le potentiel hydraulique  $H$  grâce aux microtensiomètres. On en déduit le potentiel matriciel  $h$  par la relation (1) (voir chapitre I.1.1.3.3) :  $h = H + z$ . La courbe de rétention  $h(\theta)$  nous donne alors  $\theta$  qui est reliée à  $W$ .

Deux courbes de rétention seront tracées, chacune étant relative à l'horizon étudié.

### II.2.3.2) La sonde TDR (Time Domain Reflectometry)

Les sondes qui fonctionnent en réflectométrie dans le domaine temporel ou sondes TDR mesurent l'humidité volumique  $\theta$  grâce à la permittivité du sol en place. Utilisée à l'origine pour tester des câbles de circuit électrique, la méthode TDR s'est développée rapidement à partir des années 1980 car elle est d'un emploi relativement simple et permet une mesure de l'humidité volumique avec une incertitude inférieure à  $\pm 2\%$  (Whalley, 1993) et avec une très bonne résolution spatiale et temporelle.

Le principe de la méthode repose sur la relation existant entre la constante diélectrique relative des sols et la teneur en eau volumique.

En rappel, la constante diélectrique est donnée par la formule :

$$F = \frac{1}{D} \frac{Q_1 \cdot Q_2}{r^2}$$

Avec : F = force d'attraction entre deux charges électriques  
 D = constante diélectrique  
 Q1, Q2 = les 2 charges séparées par une distance r dans un milieu uniforme

La constante diélectrique de l'air est égale à 1, celle de la matrice solide oscille entre 2 et 5 tandis que celle de l'eau est d'environ 80. Ainsi, les variations de la teneur en eau du sol affectent de façon prépondérante la constante diélectrique de celui-ci.

La technique consiste à envoyer une impulsion électromagnétique dans un guide d'ondes généralement formé de trois électrodes métalliques de longueur connue l et à analyser le temps de transit t, soit à partir du signal de retour de l'impulsion, soit en mesurant le temps de transit pour différentes tensions (Auzet A.V., 1998). Le schéma du signal est le suivant :

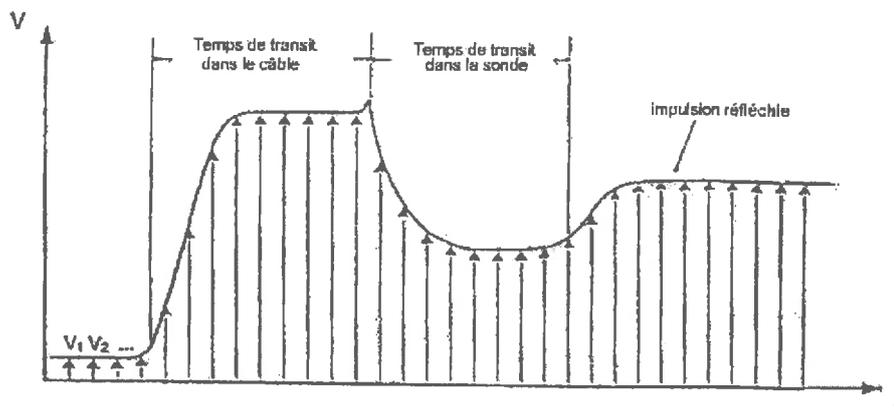


Figure 9 : Schéma de transit du signal TDR

Les électrodes sont identiques et parallèles, en acier inoxydable (diamètre externe de l'ordre de 3 à 4 mm, espacement de 3 à 5 cm) et leur longueur de 20 cm. Elles sont reliées par un transformateur d'adaptation et un câble coaxial à un générateur d'impulsions de courant alternatif à une fréquence de l'ordre de 1 GHz (domaine des hyperfréquences). La représentation schématique est la suivante :

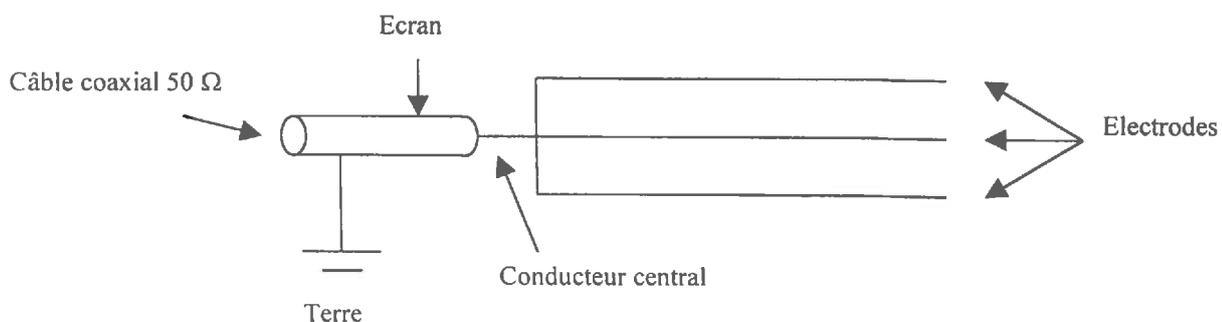


Figure 10 : Représentation schématique d'une TDR à 3 conducteurs

La vitesse de propagation  $c$  d'une impulsion électromagnétique le long du guide d'ondes est donné par la relation :

$$c = \frac{c_0}{\sqrt{\epsilon_r \cdot \mu_r}} \quad (8) \quad \text{Avec : } \epsilon_r = \text{constante diélectrique}$$

$\mu_r$  = perméabilité magnétique : elle est égale à 1 pour les matériaux non magnétiques

$c_0$  = vitesse de la lumière =  $3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

Connaissant la longueur  $l$  du guide d'ondes, la distance parcourue est connue ( $=2l$ ) et la constante diélectrique  $\epsilon_r$  du sol peut être déduite du temps de transfert  $t$  :

$$\epsilon_r = \frac{c_0}{c} = \left( \frac{c_0 \cdot t}{2l} \right)^2 \quad (9)$$

Dans le cadre de l'étude, une sonde TDR est utilisée pour chaque profondeur. L'intérêt de cet appareil est de mesurer une teneur en eau volumique moyenne sur toute la surface à la profondeur voulue. Celle-ci est donnée par une relation théorique, suite à un étalonnage.

### II.2.3.3) Les sondes capacitives

- Principe :

Les sondes capacitives permettent de déterminer localement la teneur en eau volumique  $\theta$  des sols. Le principe est basé sur la relation entre les propriétés diélectriques des sols et leur teneur en eau.

Le sol, placé entre les armatures d'un condensateur de géométrie donnée en détermine la capacité. On mesure alors une tension directement reliée à la permittivité  $\epsilon$  par une droite d'étalonnage préalablement établie. Ce principe permet une détermination rapide et automatisable de la teneur en eau.

Le comportement diélectrique du sol traduit la permittivité de chacun de ses composants élémentaires. Mais du fait d'interactions complexes entre les différentes phases, aucune loi simple ne permet de prédire son comportement diélectrique global à partir de la seule connaissance des proportions relatives de chacun de ses constituants. Toutefois, le rôle de la teneur en eau sur sa permittivité s'explique par le fort contraste existant entre la permittivité diélectrique de l'eau libre et de celle de ses autres constituants.

Permittivité de l'eau libre :  $\epsilon = 80$

Permittivité de l'air :  $\epsilon = 1$

Permittivité de la phase solide :  $2 < \epsilon < 5$

La partie active du capteur occupe un cylindre de 23 mm de diamètre et 100 mm de longueur comportant deux électrodes de polarisation à son extrémité : une en pointe et l'autre sous forme de bague. Sa représentation schématique est reportée à la figure suivante :

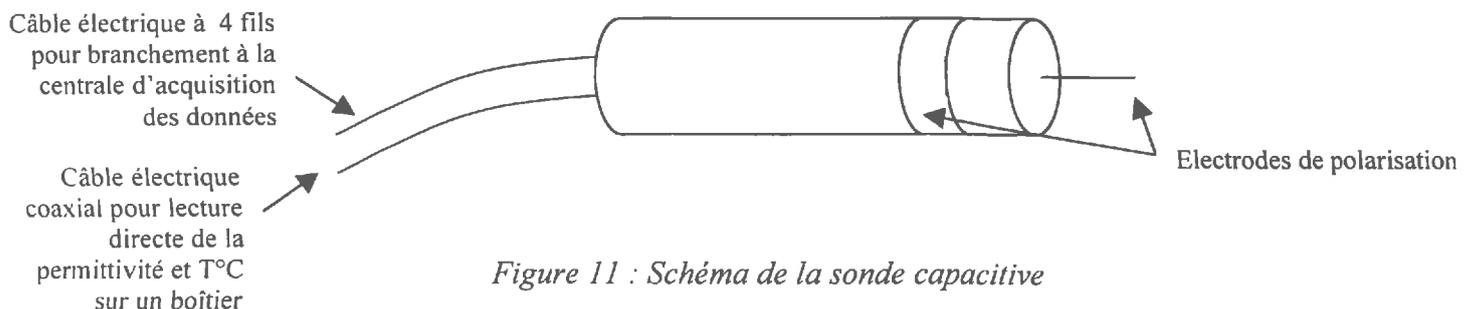


Figure 11 : Schéma de la sonde capacitive

Une fois la permittivité déterminée, la teneur en eau volumique  $\theta$  peut être calculée par une deuxième droite d'étalonnage.

- Etalonnage : voir annexe 1

#### II.2.4) Analyse du sol contenu dans la colonne

- Echantillonnage :

Trois à quatre jours après l'expérience, le sol est suffisamment sec pour pouvoir découper la colonne et prélever des échantillons de sol. La méthode est la suivante :

Dans un premier temps, le sol est prélevé sur les deux premiers centimètres à partir de la surface. Il est disposé dans une barquette en aluminium et séché à l'air ambiant pendant 4 à 5 jours. Une pesée sèche est réalisée et le sol est ensuite écrasé à la main. Une fois écrasé, on prélève 300 g que l'on dispose dans une barquette d'aluminium.

La couche de sol suivante à extraire est entre 2 et 5 cm de profondeur. Ensuite, jusqu'au fond de la colonne, toutes les autres couches feront 5 cm d'épaisseur. Une étude plus précise de la présence des pesticides près de la surface est ainsi réalisée. Pour chacune des couches, la préparation des échantillons est similaire à celle décrite précédemment. Toutefois, ces couches seront découpées à la scie.

L'ensemble des barquettes est placé dans un réfrigérateur à 4°C, jusqu'aux analyses.

Le découpage de la colonne va aussi permettre de suivre la densité apparente du sol  $\gamma$ . En effet, celle-ci est le rapport entre la masse sèche de sol et son volume total. Pour chaque horizon, on connaît le volume de sol (celui d'un cylindre de 2, 3 ou 5 cm de haut et de 28.5 cm de diamètre) et sa masse sèche contenue dans les barquettes.

- Méthodes d'analyse:

De la même manière que pour le percolat, on va procéder à une extraction solide/liquide. Le solvant d'extraction est le méthanol, contrairement à l'extraction liquide/liquide où il s'agissait du dichlorométhane. La raison est que le méthanol est soluble dans l'eau, contrairement au dichlorométhane. Ceci rendrait impossible l'extraction liquide/liquide. Le principe de ce procédé est sensiblement comparable à l'extraction liquide/liquide. Le nombre d'échantillons a été choisi de la manière suivante :

Huit couches de sol ont été analysées : 0-2 cm, 2-5 cm, 5-10 cm, 10-15 cm, 15-20 cm, 20-30 cm, 30-40 cm et 40-47 cm. Pour chaque couche, trois essais sont réalisés. Il y a donc 24 échantillons de sol à extraire.

Dans chaque barquette et pour un essai, 50 g de sol sont prélevés et sont mis dans un flacon plastique pour centrifugeuse. 105 ml de méthanol y sont ajoutés. L'ensemble des flacons est agité mécaniquement pendant toute une nuit, puis sont centrifugés à 7655 tr/min pendant 20 minutes (centrifugeuse SIGMA 6-10). Le surnageant est disposé dans une fiole de 100 ml. Le volume de surnageant contenu dans la fiole est ajusté à 100 ml avec du méthanol.

Un millilitre est prélevé et mis dans un flacon pour comptage radioactif avec 10 ml de scintillant. On dispose l'ensemble des flacons dans le scintillateur liquide. Les 99 ml restants sont transvasés dans un ballon à col rodé de 250 ml qui est évaporé jusqu'à 5 ml, grâce à l'évaporateur rotatif sous vide.

On considère qu'il n'y a plus de radioactivité dans les 50 g de sol si les comptages de radioactivité atteignent le seuil de 30 – 40 DPM, correspondant au blanc de l'appareil.

Si cette valeur est atteinte, on ne fait plus de nouvelle extraction, sinon, on réitère le procédé précédent, avec 90 ml de méthanol au lieu de 105, jusqu'à obtenir cette valeur.

A chaque extraction, on évapore les ballons à cols rodés jusqu'à un volume de 5 ml environ car il est nécessaire de réduire ce volume pour pouvoir y rajouter le nouvel extrait.

Lorsque les extractions sont terminées, on évapore à sec les ballons à cols rodés. Les résidus sont repris avec deux fois 5 ml de méthanol et filtrés à 0.2  $\mu\text{m}$  puis transférés dans les fioles poire. Le solvant est évaporé à sec. Le résidu est récupéré avec exactement 2 ml de méthanol qualité HPLC dans des flacons. Enfin comme pour l'extraction liquide/liquide, l'ensemble des flacons est soumis à l'analyse HPLC.

Le mode d'obtention du profil des teneurs en pesticide dans la colonne ainsi qu'une courbe chromatographique de l'horizon 0 – 2 cm sont présentés en annexe 8.

Le schéma du protocole est représenté à la figure qui suit :

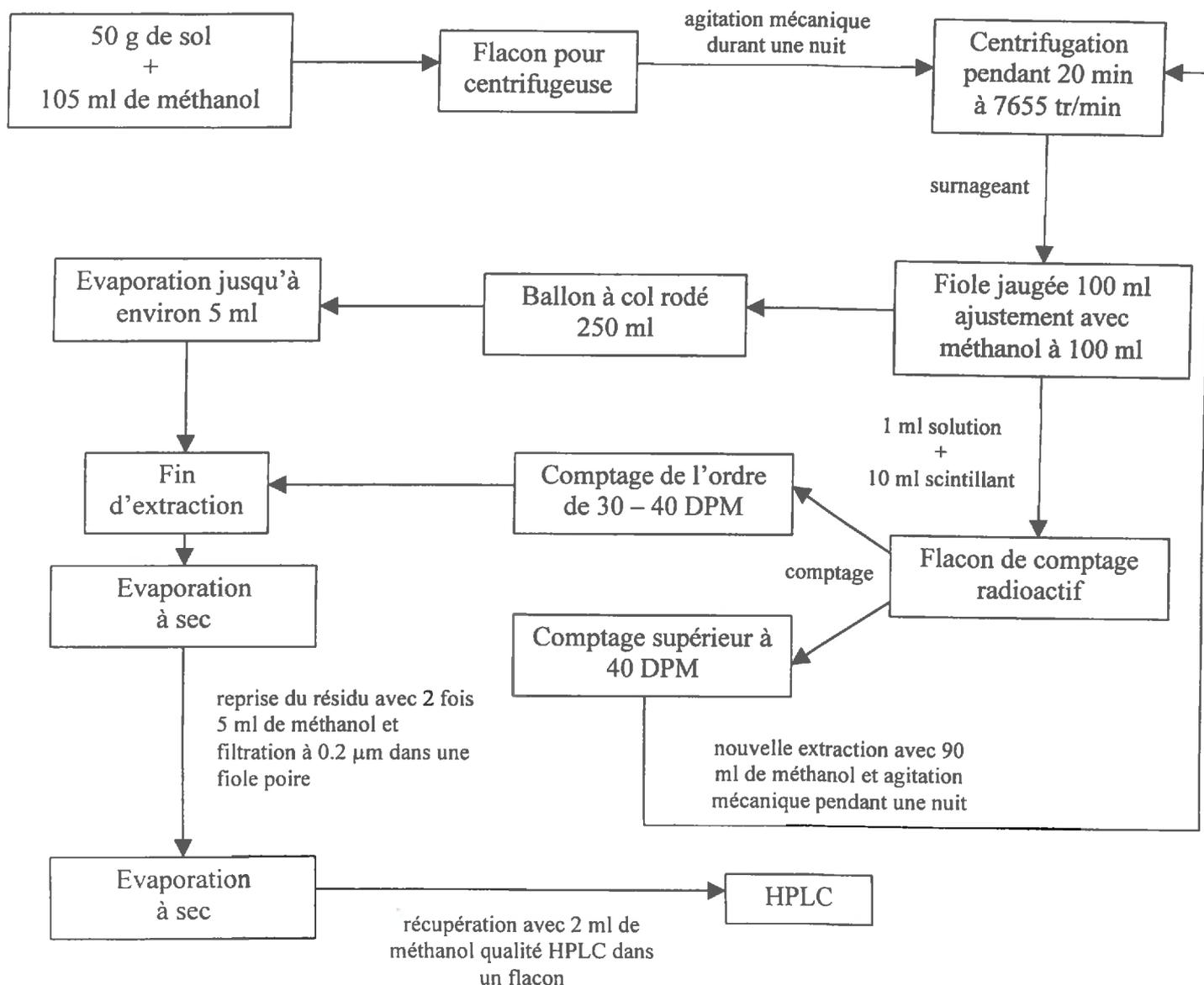


Figure 12 : Protocole expérimental de l'extraction solide/liquide

## CHAPITRE III : RESULTATS

### III.1) Propriétés hydrodynamiques du sol

#### III.1.1) Densité apparente

Lors du découpage de la colonne, 11 couches de sol ont été préparées pour leurs analyses à Nancy. Ces couches correspondent à des horizons pour lesquels la densité apparente a été calculée. La figure suivante présente l'évolution de la densité apparente  $\gamma$  (en  $\text{g/cm}^3$ ) en fonction de la profondeur (en cm), ainsi que la courbe d'ajustement obtenue en moyennant les valeurs de densité :

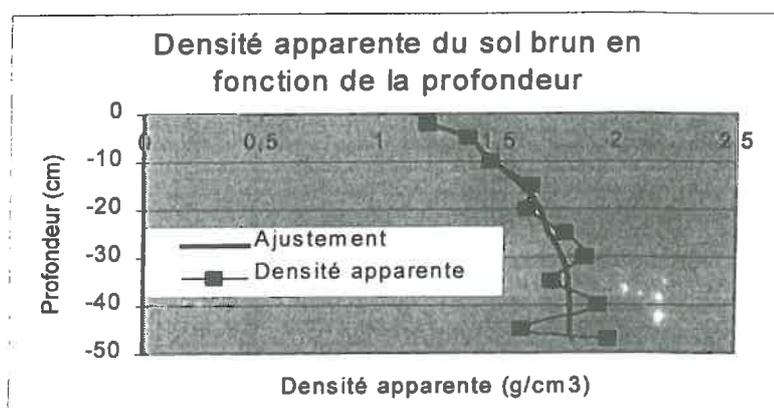


Figure 13 : Courbe de densité apparente

A partir de 25 cm de profondeur, il est à noter que le sol est très dense, avoisinant les  $1,8 \text{ g/cm}^3$ . Pour les deux horizons d'implantation des appareils de mesure, la densité apparente moyenne vaut :

- \*  $1,429 \text{ g/cm}^3$  à  $-10 \text{ cm}$
- \*  $1,789 \text{ g/cm}^3$  à  $-40 \text{ cm}$

L'erreur moyenne de mesure est de  $0,067 \text{ g/cm}^3$ . Connaissant ces densités, il est désormais possible de passer de la teneur en eau gravimétrique  $W$  à la teneur en eau volumique  $\theta$  ( $\theta = \gamma \cdot W$ ). C'est ce paramètre qui va être étudié, afin de suivre le passage de l'eau dans la colonne.

#### III.1.2) Hydrogramme de drainage

D'après le chapitre II.2.1, le débit en entrée de la colonne est de  $32,4 \text{ mm/h}$  pendant deux heures et neuf minutes. Ceci représente un volume d'eau en entrée de colonne de  $4444,31 \text{ mL}$ .

Afin d'avoir un maximum de points au début et à la fin de la percolation, les volumes percolés ont été mesurés toutes les minutes. Sinon, dès que le flacon contenait les  $150 \text{ mL}$  de solution, le temps était relevé.

Le flux d'eau a été calculé de la manière suivante :

- Si  $V_i$  ( $\text{cm}^3$ ) est le volume d'eau contenu dans un flacon pour chaque intervalle de temps  $\Delta t_i$  (h), alors le débit volumique s'écrit :  $Q = V_i / \Delta t_i$  ( $\text{cm}^3/\text{h}$ ).

- Puis, le flux d'eau s'écrit :  $q = Q/A$  ( $\text{cm/h}$ ) avec  $A$  surface interne de la colonne ( $\text{cm}^2$ ).

La figure 14 présente l'évolution du flux d'eau en fonction du temps :

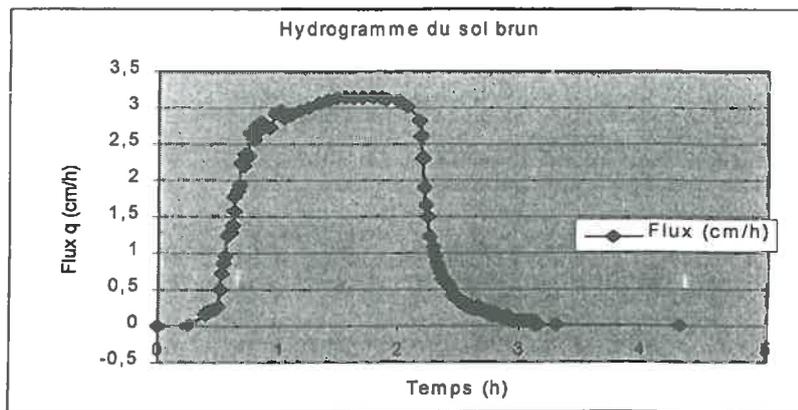


Figure 14 : Hydrogramme du sol brun

Les premières gouttes de solutions présentes dans le premier flacon se sont manifestées 15 minutes après le début de la pluie, soit 0.25 h. L'allure de la courbe permet de délimiter trois zones :

- Entre  $t = 0$  et  $t = 1.244$  h, le flux d'eau croît de plus en plus vite, pour arriver à un plateau.
- Entre  $t = 1.244$  h et  $t = 2.172$  h, nous sommes en régime permanent, c'est-à-dire que le flux de sortie est constant et égal au flux moyen apporté.
- A partir de  $t = 2.172$  h, quelques minutes après l'arrêt de la pluie, le flux commence à décroître. C'est la phase de tarissement de l'hydrogramme.

### III.1.3) Suivi de la teneur en eau volumique par les TDR

Il est rappelé que les TDR donnent une valeur moyenne de la permittivité et de la teneur en eau volumique à l'horizon étudié. La figure 15 présente l'évolution de cette teneur en eau au cours du temps aux deux horizons étudiés:

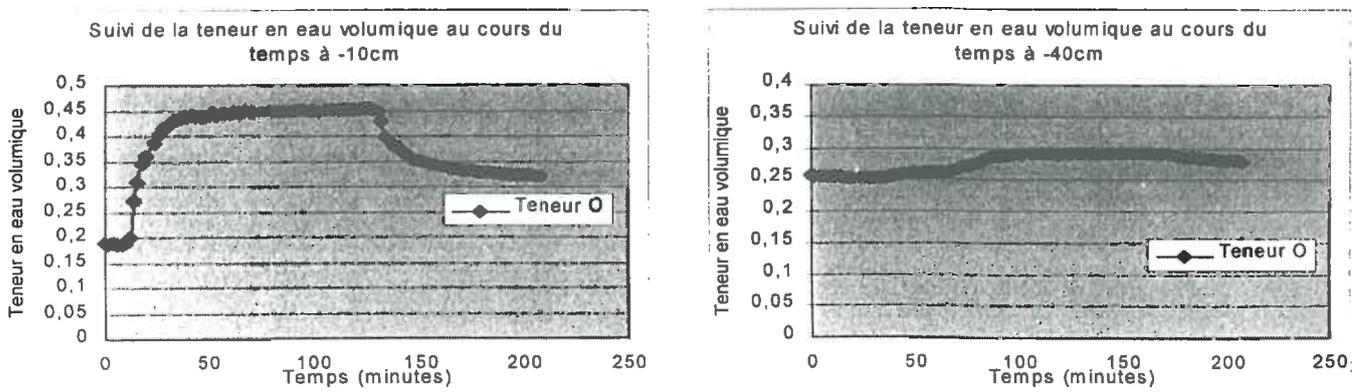


Figure 15 : Evolution de la teneur en eau volumique au cours du temps à  $-10$  et  $-40$  cm, TDR

Les mesures débutent en même temps que la pluie est simulée. A 10 cm de profondeur, on remarque que la teneur en eau volumique augmente sensiblement à partir de  $t = 12$  minutes. En effet, c'est à cet instant que l'eau atteint l'horizon  $-10$  cm. Cette croissance atteint un palier assez rapidement en 8 minutes. Ce palier prédomine pendant toute la durée de la pluie. Puis, pratiquement au même instant après avoir cessé la pluie (3 minutes après), cette teneur en eau diminue. A cet horizon, nous sommes dans un horizon labouré et la présence de nombreux pores favorise l'écoulement de l'eau dans la matrice du sol et dans les macropores, ce qui a pour conséquence un important passage d'eau.

A 40 cm de profondeur, on retrouve les trois étapes de l'évolution décrites précédemment mais de façon bien plus atténuées. S'il y a de l'eau qui est détectée, c'est que celle-ci est passée par de grands pores et non par la matrice du sol du fait d'une conductivité hydraulique très faible.

### III.1.4) Suivi de la teneur en eau volumique par les sondes capacitives

#### III.1.4.1) Etalonnage

D'après le chapitre II.2.3.3, deux droites d'étalonnage ont été établies.

La première droite relie la permittivité  $\epsilon$  à la tension différentielle de sortie de la centrale  $V_s$ . Elle a été établie à partir de deux points à  $25^\circ\text{C}$  pour  $\epsilon = 1$  et  $\epsilon = 24.3$

La deuxième droite d'étalonnage permet de relier la teneur en eau volumique à la permittivité. Pour les 4 sondes capacitives, les équations d'étalonnage sont placées à l'annexe 1.

#### III.1.4.2) Suivi des teneurs en eau volumiques

Contrairement aux TDR, les sondes capacitives donnent des valeurs locales de la permittivité et de la teneur en eau volumétrique du sol.

A partir des tensions différentielles acquises par la centrale CR7 et des équations d'étalonnage, il a été possible de suivre l'évolution de la permittivité et de la teneur en eau volumique au cours du temps pour chaque sonde capacitive à chaque horizon.

On rappelle que les sondes 1 et 2 sont à  $-10$  cm et les sondes 3 et 4 à  $-40$  cm. Les évolutions sont présentées à la figure 16 :

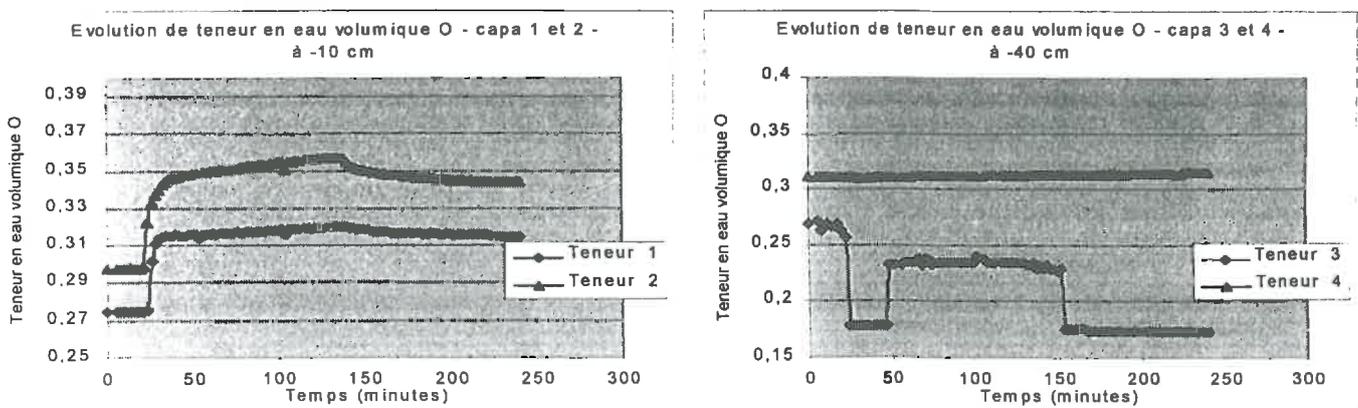


Figure 16 : Evolution de la teneur en eau volumique au cours du temps à  $-10$  et  $-40$  cm, sondes capacitives

A 10 cm de profondeur, comme pour la sonde TDR, les sondes capacitives 1 et 2 détectent un passage d'eau important, grâce à l'augmentation nette de la teneur en eau volumique. Après l'arrêt de la pluie, la diminution de ce paramètre est moins nette en comparaison aux sondes TDR. De plus, les valeurs déterminées par les sondes capacitives ne sont pas du même ordre de grandeur que les sondes TDR, même si ce sont des valeurs locales.

A 40 cm de profondeur, la sonde 3 ne détecte aucun passage d'eau. En revanche, la sonde 4 a tendance à donner des valeurs de teneur en eau volumique légèrement croissantes. Ainsi, un faible passage d'eau est confirmé à nouveau. Ceci peut se justifier par la présence d'écoulements préférentiels.

### III.1.5) Les microtensiomètres : suivi des potentiels matriciels et de la teneur en eau volumique

#### III.1.5.1) Etalonnage

Deux boîtiers de 6 microtensiomètres ont été étalonnés et sont numérotés I et J. On rappelle que l'équation d'étalonnage s'écrit :

$$H = (\alpha.T + \alpha_0).V_s + (\beta.T + \beta_0)$$

Avec :  $\alpha, \alpha_0, \beta, \beta_0$  = paramètres d'étalonnage  
 $T$  = température (°C)  
 $H$  = pression hydrostatique (m H<sub>2</sub>O)  
 $V_s$  = différence de potentiel (mV)

L'ensemble des résultats se trouve dans l'annexe 1. L'étalonnage montre que les coefficients de corrélation sur A et B ( $H = A.V_s + B$ ) sont très bons puisqu'ils avoisinent 1. De plus, l'écart-type résiduel oscille entre 1 et 2 mm d'eau, ce qui est très faible.

#### III.1.5.2) Evolution des potentiels matriciels

A 10 cm de profondeur, deux microtensiomètres ont mal fonctionné car les bougies poreuses avaient été brisées lors de leurs implantations.

La figure 17 représente les évolutions des potentiels matriciels  $h$  à 10 cm de profondeur des microtensiomètres ayant fonctionné.

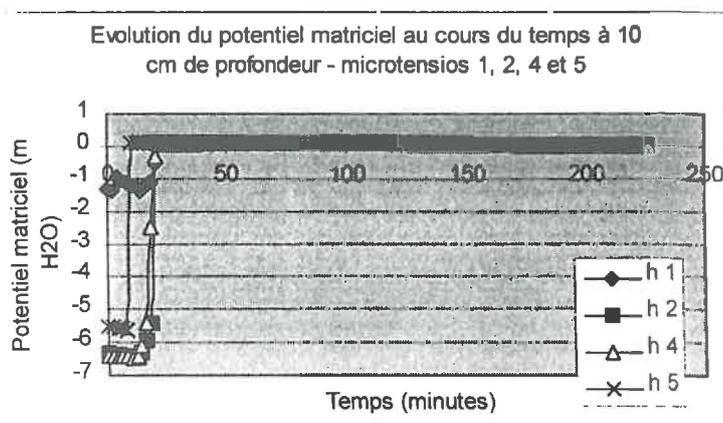


Figure 17 : Evolution des potentiels matriciels à 10 cm de profondeur

D'après la figure 17, à 10 cm de profondeur les quatre microtensiomètres (1, 2, 4 et 5) sont en bon état de marche puisque leur potentiel de départ est relativement bas (jusqu'à  $-6.8$  m d'eau et ce 9 minutes avant le début de la pluie) et suivent la même allure. En effet, mis à part le microtensiomètre 5, les trois autres (1, 2 et 4) voient leur pression matricielle augmenter soudainement à  $t = 16$  minutes, soit 7 minutes après le début de la pluie. Le microtensiomètre 5 détecte l'arrivée de l'eau à 10 cm de profondeur à  $t = 10$  minutes, soit 6 minutes plus tôt. Ce résultat peut s'expliquer par la présence d'un écoulement préférentiel dont le chemin passe par ce microtensiomètre en priorité. Il est également intéressant de noter que le microtensiomètre 1 a une pression matricielle initiale inférieure aux autres ( $-1.4$  m d'eau). Deux raisons peuvent expliquer ce cas : tout d'abord, il est possible que le microtensiomètre ait été implanté dans un macropore, la pression matricielle est donc plus faible ; ensuite, il est possible que ce microtensiomètre ait été implanté avec force, entraînant une compression de l'air et une hausse du potentiel.

La mise en place des microtensiomètres dans la colonne est très délicate, d'une part à cause de la fragilité des bougies poreuses et d'autre part, l'enfoncement des microtensiomètres dans les creux préalablement établis dans la colonne fait que l'air présent dans ces creux est comprimé, créant ainsi une surpression se traduisant par un potentiel matriciel faible. De plus, le sol étant très sec, il a été nécessaire de disposer les microtensiomètres juste avant l'expérience afin d'éviter qu'ils « décrochent », c'est-à-dire que la pression matricielle soit trop forte. L'idéal aurait été de les placer 24 heures avant pour qu'ils aient le temps de s'équilibrer.

A 40 cm de profondeur, un microtensiomètre a été brisé lors de son implantation dans la colonne. La figure 18 présente le suivi des potentiels matriciels à 40 cm de profondeur :

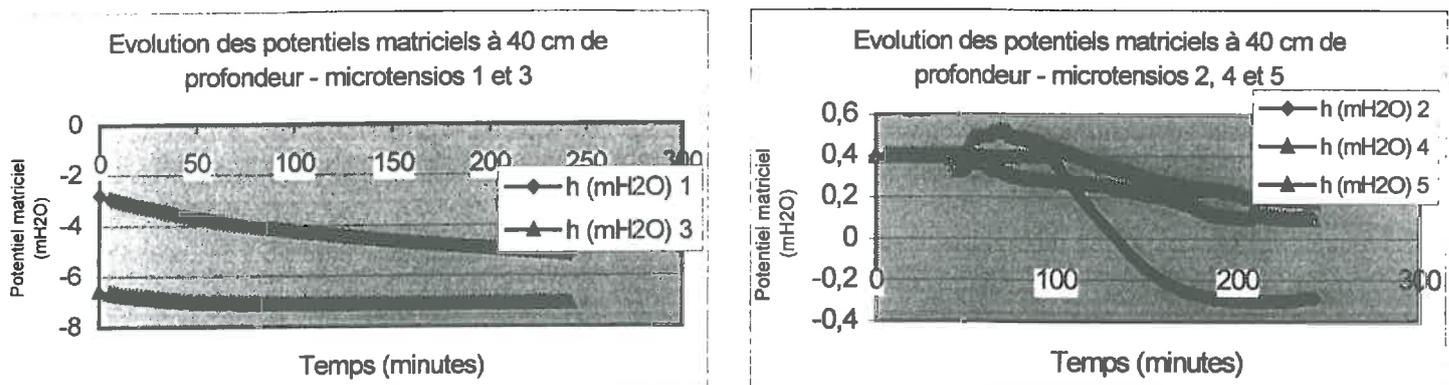


Figure 18 : Evolution du potentiel matriciel à 40 cm de profondeur

Sur la figure 18, à 40 cm de profondeur, il est à remarquer que les résultats diffèrent totalement de ceux établis précédemment.

Tout d'abord, les microtensiomètres 1 et 3 semblent avoir été bien implantés. Toutefois, il est à noter que ces potentiels ont diminué sans cesse durant l'expérience, sans aucune détection du passage de l'eau. Ceci confirme les résultats donnés par la sonde TDR et les sondes capacitives à 40 cm de profondeur, à savoir que l'eau n'est passée que faiblement à cet horizon. De plus, si les potentiels diminuent continuellement, c'est simplement parce que les microtensiomètres cherchent à atteindre leur position d'équilibre avec la matrice du sol qui est très sec. Cependant, le potentiel du microtensiomètre 3 a tendance à remonter, ce qui indiquerait le passage de l'eau localement au niveau de ce microtensiomètre.

Puis, l'évolution des potentiels des microtensiomètres 2, 4 et 5 montre un potentiel supérieur à zéro, ce qui est impossible dans notre contexte, sachant que le sol est très sec. La seule raison qui puisse expliquer ce phénomène est l'implantation « forcée » de ces microtensiomètres créant une surpression au niveau des bougies poreuses et donc une pression matricielle positive. Ces mesures sont donc inexploitable.

### III.1.5.3) Courbes de rétention

A partir des courbes de rétention  $h(\theta)$ , pour chaque horizon il est possible de suivre l'évolution de la teneur en eau volumique au cours du temps. La figure suivante représente les courbes de rétention  $h = f(\theta)$  pour les deux horizons : - 10 cm et - 40 cm.

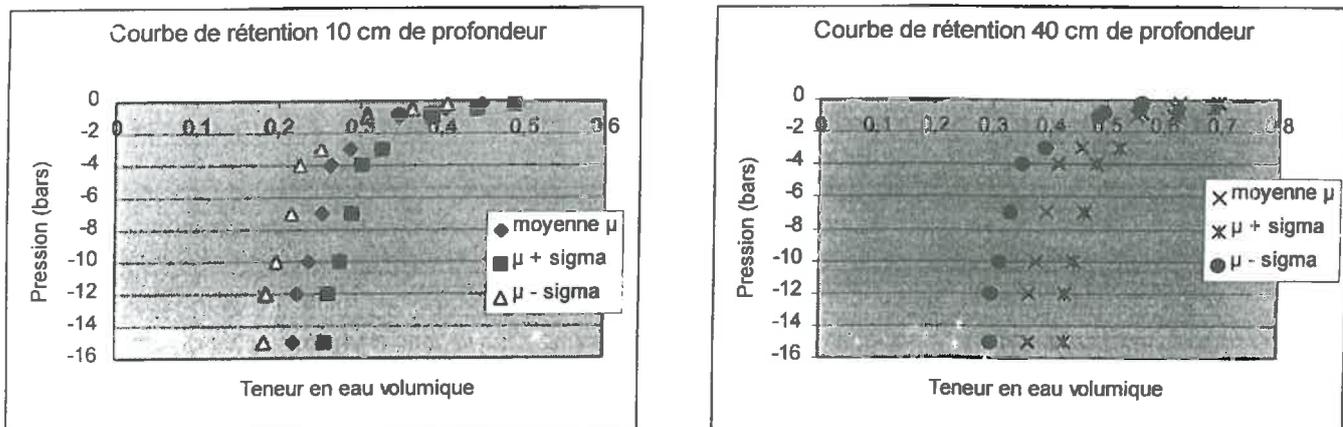


Figure 19 : Courbes de rétention à -10 cm et -40 cm

Pour chaque horizon sont représentés l'évolution de la teneur en eau volumique moyenne en fonction de la pression matricielle, ainsi que les erreurs de mesures permettant d'élaborer cette courbe. L'erreur est appelée « sigma », sachant qu'il y a eu 4 répétitions par pression imposée. Elle a été obtenue par des calculs différentiels d'erreurs. A 10 cm de profondeur, l'erreur est de  $0.038 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$  tandis qu'à 40 cm de profondeur, elle vaut  $0.065 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ . Globalement, les teneurs en eau volumiques sont plus importantes en profondeur qu'en surface, ce qui s'explique par la texture du sol qui est plus argileuse en profondeur, ayant pour effet de mieux retenir l'eau. Ensuite, plus la dépression est importante, moins l'eau a tendance à rester fixe dans la matrice du sol.

Afin de pouvoir relier les potentiels hydriques donnés par les microtensiomètres à la teneur en eau  $\theta$ , il est nécessaire de déterminer les équations des deux courbes de rétention. Pour cela, un modèle mathématique est utilisé. Le programme Haus59 permet d'estimer les paramètres d'un modèle mathématique non linéaire, en utilisant une méthode itérative due à Marquardt (1962) qui combine la méthode de Gauss (développement en série de Taylor) et la méthode du « steepest descent ». L'équation de Van Genuchten permet de relier la teneur en eau volumique  $\theta$  et le potentiel matriciel  $h$ . Elle s'écrit :

$$\theta = \theta_r + \frac{(\theta_s - \theta_r)}{\left[1 + (\alpha \cdot h)^n\right]^{-\frac{1}{n}}}$$

Avec :  $\theta$  = teneur en eau volumique ( $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ )

$\theta_r$  = teneur en eau volumique résiduelle ( $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ )

$\theta_s$  = teneur en eau volumique à saturation ( $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ )

$h$  = potentiel matriciel (m  $\text{H}_2\text{O}$ ) pris en valeur absolue

$\alpha, n$  = paramètres de l'équation

Hormis  $h$  et  $\theta$ , tous les autres paramètres sont estimés par le modèle. Ainsi, pour les deux courbes de rétention, les valeurs de ces paramètres sont les suivantes :

- 10 cm :  $\theta_r = 0.121 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ ,  $\theta_s = 0.514 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ ,  $\alpha = 0.569$  et  $n = 1.306$
- 40 cm :  $\theta_r = 0.329 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ ,  $\theta_s = 0.641 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ ,  $\alpha = 0.109$  et  $n = 1.777$

Les paramètres statistiques ont révélé une bonne corrélation entre les valeurs calculées et estimées par le modèle. La figure suivante présente la confrontation modèle – expérience des deux courbes de rétention :

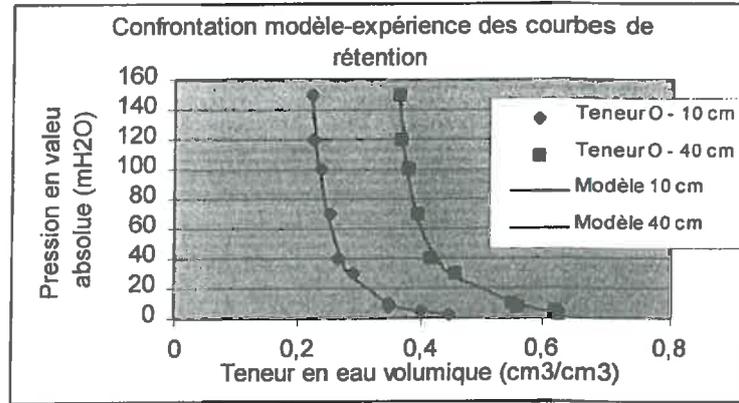


Figure 20 : Confrontation modèle – expérience des courbes de rétention

#### III.1.5.4) Suivi des teneurs en eau volumiques

Grâce à la modélisation des courbes de rétention, il est désormais possible de suivre l'évolution de la teneur en eau volumique au cours du temps pour chaque microtensiomètre.

A 10 cm de profondeur, ces évolutions sont illustrées à la figure 21 :

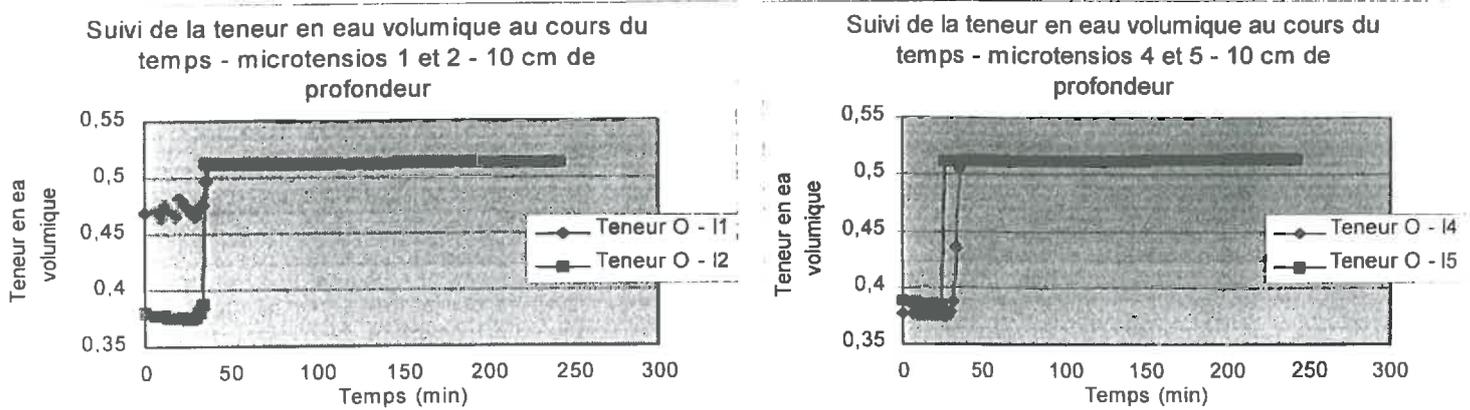


Figure 21 : Evolution de la teneur en eau volumique  $\theta$  par les microtensiomètres à 10cm de profondeur

A la figure 21 sont représentées les évolutions des teneurs en eau les plus intéressantes, c'est-à-dire que les évolutions données par les microtensiomètres endommagés ou mal installés n'ont pas été présentées. Toutefois, il est possible de les voir en annexe 5.

Tout d'abord à 10 cm de profondeur, les courbes montrent bien le « saut » de  $\theta$  lors de l'arrivée de l'eau. Si on compare ces courbes à celles délivrées par les sondes TDR et les sondes capacitatives (figures 15 et 16), il est à remarquer que les valeurs de teneur en eau volumique des sondes TDR et des sondes capacitatives sont inférieures à celles données par les microtensiomètres. Cependant, dès l'arrêt de la pluie, on n'observe pas la rupture du plateau de saturation que l'on avait pour les sondes TDR et les sondes capacitatives. En effet, les microtensiomètres donnent des valeurs  $\theta$  identiques à celles précédant la fin de la pluie. Ceci peut être expliqué par le fait que la matrice du sol étant à saturation ne désature pas à l'instant même où la pluie a cessé. La redistribution de l'eau dans le sol est lente.

A 40 cm de profondeur, seules les évolutions des teneurs en eau volumiques de deux des six microtensiomètres sont intéressantes à analyser :

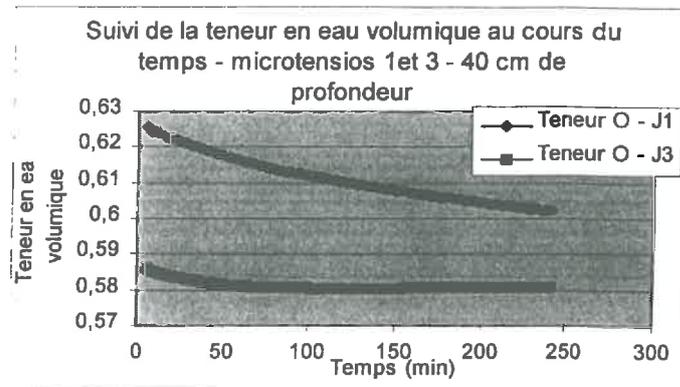


Figure 22 : Evolution de la teneur en eau volumique  $\theta$  par les microtensiomètres à 40 cm de profondeur

D'après la figure 22, on observe une légère décroissance de la teneur en eau ; ce qui est logique puisque les potentiels matriciels correspondant diminuent (figure 18). Or il est aberrant de dire que la teneur en eau diminue alors que la colonne est en cours d'irrigation et qu'une telle variation ne peut se produire en deux heures. En fait, il a été vu dans le paragraphe III.1.5.2 que les microtensiomètres 1 et 3 à 40 cm de profondeur ont tendance à s'équilibrer avec la matrice du sol ; ce qui ne veut pas dire que le sol s'appauvrit en eau.

Donc, à 40 cm de profondeur, parce qu'il y a un faible passage d'eau et pour des raisons techniques (fixation des microtensiomètres), il est impossible d'interpréter les résultats. Seules les informations données par les microtensiomètres à 10 cm de profondeur sont exploitables.

En conclusion, l'ensemble des appareils de mesure implantés dans la colonne a bien détecté un important passage d'eau à 10 cm de profondeur, tandis qu'à 40 cm ce passage est plus faible. L'explication la plus probable est la porosité du sol. En effet, à 10 cm de profondeur, nous sommes dans un horizon labouré constitué de nombreux macropores et avec une conductivité hydraulique élevée. Ainsi, l'eau peut se déplacer très facilement à cet horizon. En revanche, à 40 cm de profondeur, le sol est très dense avec une conductivité hydraulique faible ne permettant pas à l'eau de circuler dans la matrice du sol mais éventuellement à travers des macropores.

## III.2) Suivi des pesticides

### III.2.1) Courbe d'éluion

L'atrazine et la trifluraline sont les deux herbicides qui ont été appliqués à la surface du sol contenu dans la colonne. Ces deux composés sont marqués au carbone 14. Durant l'expérience, 23 flacons contenant 150 mL de solution chacun ont été récupérés, soit une percolation de volume 3450 mL. Ces percolats ont de suite été analysés au laboratoire Sols et Environnement de l'ENSAIA à Nancy, avant mon arrivée. Pour chaque flacon a été effectué un comptage de radioactivité par minute et par millilitre. Ensuite, à partir des analyses chromatographiques (HPLC), il a été possible de quantifier les proportions en atrazine et trifluraline dans le percolat.

La composition de la phase mobile délivrée par la pompe a été la suivante : tout d'abord 50% d'acétonitrile et d'eau ultrapure ont été appliqués pendant 9 minutes, puis sur 20 minutes, la proportion en acétonitrile est passée à 95% contre 5% d'eau ultrapure, dans le but de détecter la trifluraline.

Les temps d'éluion sont de 5.80 minutes pour l'atrazine et 14 minutes pour la trifluraline.

Les courbes d'éluion des deux herbicides ainsi que le suivi de leurs teneurs dans le percolat sont présentés aux figures 23 et 24 :

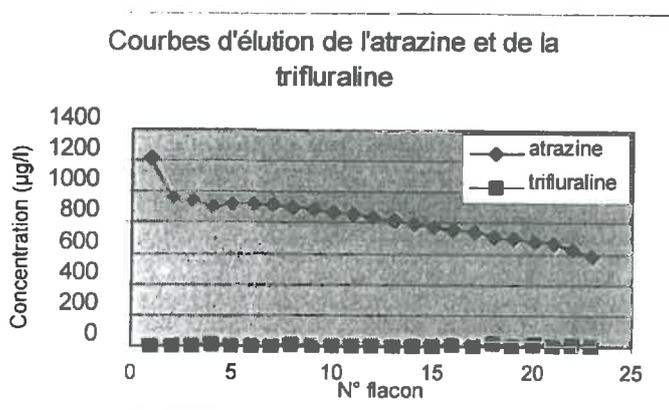


Figure 23 : Courbes d'éluion

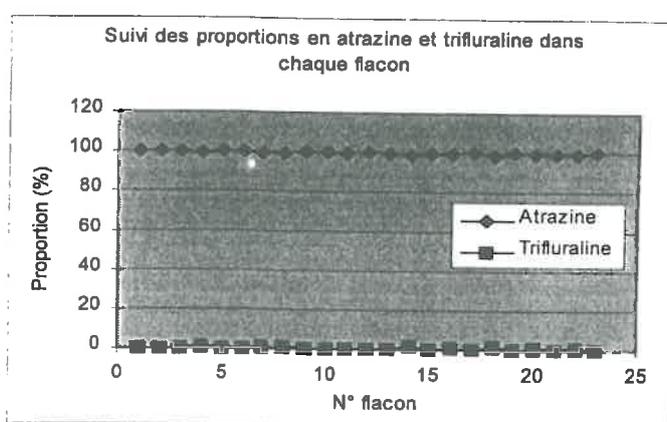


Figure 24 : Teneurs en herbicides dans le percolat

Globalement, sur les 21.600 µg de pesticides appliqués sur la colonne, 16.3% d'entre eux ont percolé. Entre le premier et le deuxième flacon, la concentration en herbicides essentiellement constituée d'atrazine chute brutalement, passant de 1200 à 960 µg/l. Cette remarque permet d'affirmer que la charge radioactive est très importante dès le départ, c'est-à-dire qu'une grosse fraction des herbicides appliqués en surface atteint le bas de la colonne avec le début de la pluie. Si maintenant, on s'intéresse cas par cas aux deux herbicides, on remarque que seule l'atrazine est présente dans le percolat et que la trifluraline ne dépasse jamais une teneur égale à 1.5% (figure 24). Ce résultat rejoint ceux obtenus auparavant sur d'autres études en laboratoire, à savoir que l'atrazine est un composé très peu retenu par le sol, qui percole très facilement. Par conséquent, la trifluraline se retrouve pratiquement dans sa globalité dans le sol. A partir du deuxième flacon la diminution de la concentration en atrazine est plus lente car nous sommes en régime permanent et le dernier flacon récupéré a

une concentration moitié moindre que le premier. Sachant que la pluie a été appliquée pendant environ deux heures à un débit de 32.4 mm/h le taux de percolation est relativement important. En effet, météorologiquement parlant, cette pluie n'est pas très excessive pour un sol lorrain quand on sait qu'un orage peut apporter beaucoup plus d'eau, en un temps plus réduit. Aussi, les analyses du dernier flacon montrent que la concentration en atrazine est non nulle ce qui permet de penser que si la pluie avait été plus longue la quantité d'atrazine dans le percolat aurait été plus importante.

### III.2.2) Teneurs en pesticides sur le profil de la colonne

De la même manière que pour les percolats, l'analyse des extraits de sol par HPLC a permis de quantifier les teneurs en atrazine et en trifluraline dans le sol. On considère que tout ce qui n'a pas percolé dans la colonne a été retenu par le sol, c'est-à-dire que l'on considère les pertes par volatilisation comme négligeables. Ainsi, 83.7% des pesticides ont été retenus par le sol. Le suivi des proportions en atrazine et trifluraline dans la colonne est représenté à la figure 25. Aussi, sur les 83.7% de pesticides retenus par le sol, la répartition de ces composés dans le sol est représentée à la figure 26 :

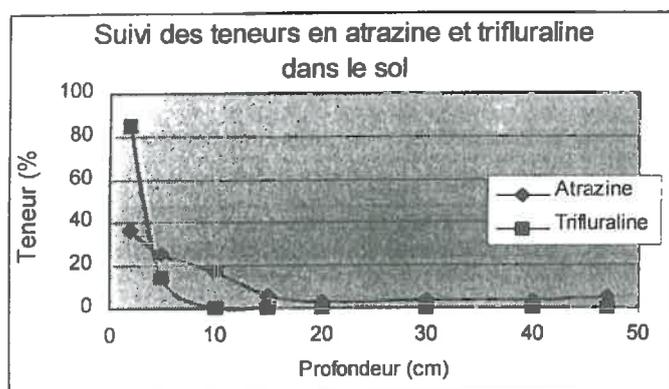


Figure 25 : Teneurs en atrazine et trifluraline dans le sol

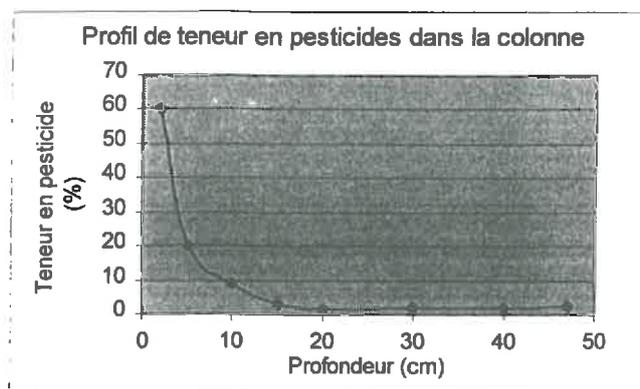


Figure 26 : Teneurs en herbicides dans le sol

D'après la figure 26, en raisonnant sur la totalité des pesticides retenus dans la colonne, la plus grande partie se trouve en surface avec plus de 60% de rétention. L'essentiel des pesticides se situe dans les 15 premiers centimètres car ensuite, jusqu'au pied de la colonne, les teneurs sont de l'ordre de 2%. Toutefois, on observe une légère remontée de la teneur en pesticides en bas de la colonne. Ceci peut être expliqué par la présence du percolat au pied de la colonne avec pour conséquence une légère humidification du sol et donc une contamination.

Si maintenant on analyse dans le détail le suivi de l'atrazine et de la trifluraline dans la colonne (figure 25), on remarque que dans les 2 premiers centimètres la trifluraline est prépondérante puisque sur l'ensemble de la trifluraline contenue dans la colonne, plus de 85% se trouve dans cette zone. Egalement, l'atrazine est non négligeable mais nettement inférieure au taux de trifluraline et avoisine les 36%. Aussi, la trifluraline est retenue pratiquement en surface car entre 5 et 10 cm de profondeur, ce composé se trouve à l'état de trace puis est inexistant plus bas. On retrouve ainsi une des caractéristiques de la trifluraline à savoir que c'est un composé efficacement retenu par le sol, et ce, en surface. En revanche, l'atrazine reste présente sur tout le profil de la colonne, mais en quantité très faible à partir de 15 cm de

profondeur. L'atrazine est donc un composé qui percole beaucoup mais qui a tendance à être retenu en faibles quantités en profondeur.

L'intérêt d'avoir appliqué ces deux herbicides est de montrer qu'ils n'ont pas le même comportement dans le sol : l'atrazine a tendance à se retrouver en grande partie dans le percolat, tandis que la trifluraline a tendance à se fixer dans le sol.

## CHAPITRE IV : ANALYSE DES RESULTATS ET DISCUSSION

### IV.1 Discussion des résultats acquis au cours de l'expérience sur la colonne

Cette partie est consacrée à une réflexion sur les résultats acquis, c'est-à-dire de présenter ce qui a été retenu suite à l'expérience et ce qui aurait pu être réalisé en plus pour pouvoir aller plus loin.

#### IV.1.1) Comparaison entre les différents appareils de mesure

Le suivi du passage de l'eau a été étudié sur deux horizons (10 et 40 cm de profondeur) grâce à trois types d'appareils de mesure : les microtensiomètres, les sondes capacitives et les sondes TDR. Chacun de ces appareils possède des caractéristiques telles, que l'on ne peut pas les comparer quantitativement. En effet, dans le chapitre précédent, il a été montré que les évolutions des teneurs en eau volumiques données par l'ensemble des appareils sont sensiblement les mêmes, mais que les valeurs diffèrent d'un appareil à l'autre. Par exemple, à 10 cm de profondeur, la sonde TDR donne une valeur plateau de l'ordre de  $0.45 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ , une des deux sondes capacitives donne pour ce plateau une valeur avoisinant les  $0.36 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$  et enfin les microtensiomètres délivrent des valeurs de l'ordre de  $0.51 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ .

Il n'est donc pas envisageable de comparer les appareils entre eux sur ce point de vue pour deux raisons :

- Les volumes de mesure de chaque appareil sont différents. Les sondes TDR évaluent une permittivité et une teneur en eau volumique globale sur un horizon donné. On rappelle que ces sondes sont constituées de trois électrodes de 20 cm, ce qui représente une assez grande surface de détection du passage de l'eau. Ensuite, les sondes capacitives et les microtensiomètres mesurent des valeurs locales des teneurs en eau. De plus, les diamètres de ces deux capteurs sont différents (1 mm pour les microtensiomètres et 23 mm pour les sondes capacitives). Donc les microtensiomètres mesurent des valeurs de teneurs en eau encore « plus localement » que les sondes capacitives.

- Les résolutions temporelles des appareils de mesure sont également différentes. En effet, les valeurs délivrées par les sondes capacitives et les microtensiomètres ont été enregistrées par la centrale d'acquisition de données CR7, qui conserve des valeurs moyennes toutes les deux minutes. En fait, la centrale fait des acquisitions toutes les 10 secondes et conserver ces résultats représenterait une base de données énorme, ainsi, il est possible de programmer la centrale pour qu'elle puisse moyenniser ces valeurs sur deux minutes. Pour les sondes TDR, le principe est différent. Elles sont branchées sur des centrales de mesures qui donnent directement les valeurs de permittivité et de teneur en eau, et ce, instantanément toutes les deux minutes. C'est la raison pour laquelle, le sens de chaque mesure pour l'ensemble des appareils est différent. On ne peut pas comparer les suivis de teneur en eau quantitativement.

Pourquoi alors avoir implanté des appareils de mesures de caractéristiques différentes dans la colonne, sans qu'on puisse les comparer ?

En fait, la première raison est une question pratique. En implantant seulement une sonde TDR à un horizon donné de la colonne, même si elle tient compte de la variabilité en surface, celle-ci ne couvre pas toute la surface de l'horizon. On ne pouvait pas implanter non

plus deux sondes TDR, par manque de place. La seule solution a été de disposer des appareils plus petits, mesurant alors des valeurs locales, afin de recouvrir le mieux possible l'horizon étudié. C'est pour cela que l'on a rajouté 6 microtensiomètres et deux sondes capacitives.

La deuxième raison est que la disposition des différents appareils de mesure permet ultérieurement de distinguer quels sont ceux qui ont bien fonctionné et ceux qui ont montré des défaillances. Si on avait uniquement rajouté en plus de la sonde TDR des microtensiomètres et qu'il s'avère que le suivi des teneurs en eau ait été mal représenté, on aurait eu à disposition moins de valeurs sûres pour de futures analyses.

#### IV.1.2) Suivi du passage de l'eau

Le suivi du passage de l'eau, vu par les différents appareils, permet de tirer de nombreuses conclusions :

Tout d'abord, à 10 cm de profondeur, un important passage d'eau a été détecté par tous les appareils opérationnels. Pour les sondes capacitives et la sonde TDR, on distingue trois phases dans l'évolution de la teneur en eau : une phase de croissance rapide dès l'apparition de l'eau dans l'horizon, puis une phase correspondant à un régime permanent et enfin une phase de tarissement qui se manifeste aussitôt après l'arrêt de la pluie. Pour les microtensiomètres, cette troisième phase n'existe pas. La raison est que la matrice du sol est à saturation pendant le régime permanent et lorsque la pluie cesse, le sol ne désature pas au même instant. La redistribution de l'eau dans le sol est très lente. Il y a alors existence d'un décalage de la troisième phase par rapport aux sondes précédentes. On retrouve ici encore la différence entre les sondes capacitives et les microtensiomètres, à savoir que les volumes de mesures sont différents. Les sondes capacitives détectent bien la phase de tarissement, bien qu'elles aussi mesurent des valeurs locales.

En ce qui concerne l'horizon à 40 cm de profondeur, un passage d'eau moins important est détecté. Seule la sonde TDR permet de dire qu'une petite quantité d'eau est passée à travers cet horizon. En fait, avant de faire l'expérience, le sol a été gratté en surface pour reproduire un horizon labouré. Ainsi, la présence de macropores et d'agrégats est non négligeable. En revanche, au fond de la colonne, le sol est très dense, et ce, dès 30 cm de profondeur (voir figure 13, III.1.1). En terme de conductivité hydraulique, celle-ci sera élevée à 10 cm tandis qu'au fond, elle sera plus faible. Donc à 10 cm de profondeur, l'eau peut circuler facilement à travers la matrice du sol et les nombreux macropores. En revanche, au fond de la colonne, seule la présence de macropores permet à l'eau de se déplacer. Elle n'aura pratiquement aucune possibilité de passer dans la matrice du sol. La présence de macropores est justifiée par la légère détection de passage d'eau par la sonde TDR.

A partir de là, il serait intéressant dans l'avenir de suivre l'écoulement de l'eau dans plus de deux horizons et dans notre cas, de voir jusqu'où exactement l'eau arrive à circuler dans la matrice du sol afin de juger si les résultats concordent avec ceux établis par la courbe de densité apparente du sol.

Une autre question est de savoir quels sont les avantages et les inconvénients de l'étude d'un sol en laboratoire et non in situ. L'avantage principal est qu'il est bien plus pratique d'étudier un sol dans une colonne que sur le terrain. Tout d'abord parce qu'il est plus aisé d'implanter les appareils de mesure, et ce de façon plus précise et plus sûre que s'il s'agissait de le faire sur le terrain. En plus, si il arrive qu'un appareil soit défectueux, il est plus simple de le changer sur une colonne que de recréuser dans le sol pour récupérer et changer cet appareil sans en modifier la texture. Ensuite, travailler en laboratoire permet d'appliquer des paramètres généralement difficiles à mettre en œuvre sur le terrain. Par

exemple, on s'est intéressé à l'écoulement de deux herbicides dans un sol initialement sec puis arrosé par une pluie de l'ordre de 30 mm/h pendant deux heures. Ces conditions sont très difficiles à retrouver à l'état naturel, d'une part pour avoir un sol très sec (surtout en Lorraine) et une pluie telle qu'on l'a imposée. En plus, il est rappelé que les deux herbicides ont été marqués au carbone 14 et jusqu'à présent, il n'a jamais été permis d'appliquer un composé radioactif sur un terrain naturel destiné à fournir des produits alimentaires pour l'Homme.

Ce sont ces contraintes qui permettent d'apprécier l'étude en laboratoire d'un sol prélevé dans une colonne.

Mais il ne faut pas oublier que ce type d'étude possède des inconvénients. En effet, peut-on affirmer que les résultats obtenus en laboratoire sont applicables à l'échelle de la parcelle agricole ? Il reste à savoir si l'échantillon prélevé sur le terrain est bien représentatif du milieu. Ensuite, le problème réside dans ce qui a percolé à travers la colonne. D'après l'hydrogramme de drainage du sol brun (figure 14, III.1.2), la première goutte d'eau atteint le pied de la colonne en 15 minutes, sachant que cette colonne mesure 47.3 cm d'épaisseur. Le sol étant sec au départ, il faut tenir compte des effets de parois vis-à-vis de l'écoulement de l'eau. Le contact sol-paroi n'est pas régulier sur tout le profil de la colonne. On ne peut donc pas négliger l'éventualité du passage de l'eau le long des parois. Toutefois, d'après la sonde TDR à 40 cm de profondeur, on a la confirmation que l'eau est probablement passée à travers un ou plusieurs macropores.

#### IV.1.3) Suivi des herbicides

Sur l'ensemble des herbicides appliqués, 16.3% ont percolé et le reste a été retenu par le sol. On sait de plus que c'est l'atrazine qui se retrouve quasiment seule dans le percolat et que la trifluraline a été retenue par le sol. En effet, d'après la courbe de teneurs globales en herbicides dans le sol, 60% d'entre eux ont été retenus en surface (sur la totalité de ceux qui ont été retenus dans tout le profil du sol) et que la majorité des herbicides retenus par le sol se trouvent dans les 15 premiers centimètres. On remarquera aussi que de très petites quantités d'atrazine sont présentes jusqu'en bas de la colonne. Ces chiffres sont assez inquiétants quand on sait que 16.3% des herbicides ont percolé. De plus, les conditions « météorologiques » appliquées sont relativement modestes. Il suffit de 60 mm d'eau pour que 16.3% des herbicides percolent. Géographiquement et climatiquement, la Lorraine est une région très souvent exposée à des pluies continues ou orageuses dont les cumuls des pluies peuvent dépasser les 60 mm. Le risque de contamination des nappes d'eaux souterraines est donc réel.

Afin de diminuer ce risque, il serait intéressant d'étudier l'écoulement d'autres pesticides afin de voir ceux qui peuvent être facilement retenus par le sol, outre la trifluraline, en vue de remplacer l'atrazine. Il existe d'autres moyens de rétention des pesticides comme ceux présentés dans le premier chapitre.

Mais ici encore, il est à rappeler que ces résultats ont été obtenus sur une colonne et qu'il ne faut pas négliger les éventuels effets de paroi. Une solution serait pour de futures expérimentations de paraffiner les bords de la colonnes pour éliminer ces effets. Il est alors possible de voir diminuer le taux d'herbicides dans le percolat.

A partir de cette discussion, nous allons utiliser un modèle qui va permettre de confirmer ou de refuser l'hypothèse concernant le mode d'écoulement de l'eau dans la colonne, c'est-à-dire de voir notamment si l'écoulement dans la colonne est préférentiel, justifiant le passage de l'eau uniquement dans les macropores. Ce modèle basé sur les ondes cinématiques est appliqué à l'hydrogramme de drainage et a été utilisé ici car il fonctionne généralement bien pour ce type de courbe. Ensuite, nous verrons s'il est également possible

de caractériser cet écoulement à 10 cm de profondeur, c'est-à-dire près de la surface du sol et d'étudier si l'eau passe bien par la matrice du sol et par les macropores.

## IV.2) Caractérisation de l'écoulement de l'eau par le modèle des Ondes Cinématiques (O.C.)

Cette deuxième partie va permettre de caractériser le mode d'écoulement de l'eau à deux niveaux : en pied de colonne et à 10 cm de profondeur. Dans le premier cas, l'hydrogramme de drainage sera modélisé et ce en travaillant sur la courbe de tarissement grâce au modèle des ondes cinématiques. A 10 cm de profondeur, les valeurs fournies par la sonde TDR seront exploitées par le même modèle.

### IV.2.1) Définitions

On mesure ou on estime la valeur des variables décrites ci-dessous sur l'hydrogramme et on les relie aux caractéristiques du milieu et/ou à l'intensité de l'apport.

- Temps du début du drainage ( $t_w$ ) :

C'est le temps écoulé entre le début de l'apport et la sortie de la première goutte d'eau.

- Temps pour l'établissement du régime permanent ( $t_{dp}$ ) :

A partir de l'hydrogramme, le temps nécessaire pour l'établissement du régime permanent est calculé. C'est le moment à partir duquel le flux d'entrée est égal au flux de sortie.

- Temps de début de la phase de tarissement ( $t_{dt}$ ) :

On estime à partir des hydrogrammes le temps du début de tarissement du drainage. C'est le temps de la fin du plateau. Il est déterminé graphiquement, comme pour  $t_{dp}$ .

- Durée d'apport ( $t_{app}$ ) et flux d'apport ( $q_{app}$ ) :

Ce sont respectivement le temps pendant lequel la pluie est appliquée sur la colonne et le flux d'eau appliqué, dû à la pluie.

### IV.2.2) Théorie des ondes cinématiques

Le modèle proposé par Beven et Germann (1981) et qui utilise la théorie des O.C., est appliqué par Germann (1985) pour le cas simple d'un apport d'eau du seul type pulse carré (L. Di Pietro, 1990). Dans ce cadre, il considère que la microporosité est presque saturée, ne participe pas à l'écoulement et que les échanges entre micro et macroporosité sont négligeables. Il suppose que l'écoulement de l'eau dans la macroporosité est décrit par une onde cinématique.

L'équation du bilan de masse s'écrit :

$$\frac{\partial q}{\partial t} + c \cdot \frac{\partial q}{\partial z} = 0 \quad (10)$$

Avec :  $q$  = flux de l'eau (cm/h)

$c$  =  $dq/d\theta$  vitesse de l'onde (cm/h)

$\theta$  = teneur en eau des macropores ( $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ )

$z$  = profondeur (cm)

$t$  = temps (h)

Il suppose en outre que le flux dans la macroporosité dépend de la teneur en eau de celle-ci suivant la relation :  $q = b.\theta^a$  (11)

Où a et b sont des paramètres expérimentaux.

Ici, z est constant car on travaille au pied de la colonne. La hauteur du sol étant de 47.3 cm, alors  $z = 47.3$  cm.

La description de l'écoulement est réalisée en trois phases, représentées schématiquement à la figure 27.

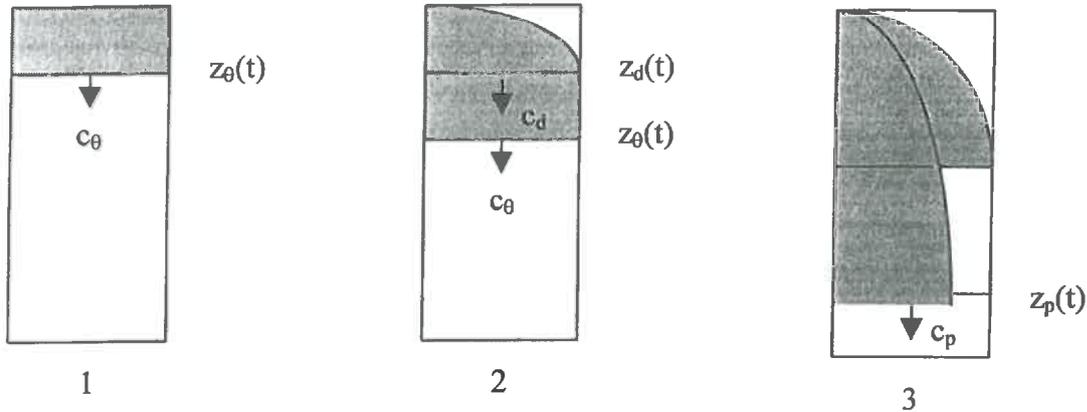


Figure 27 : Infiltration d'un pulse carré dans un milieu à double porosité d'après le modèle de Germann

Durant la première phase, il y a infiltration d'un pulse carré qui se déplace avec la vitesse  $c_\theta$ , et  $z_\theta(t)$  est la profondeur du front d'humectation. Lors de la deuxième phase, il y a formation d'un front de drainage à la profondeur  $z_d(t)$  et de vitesse  $c_d$ . Enfin, pendant la troisième phase il y a croisement des fronts d'humectation et de drainage et diminution de la vitesse du front de  $c_\theta$  à  $c_p$ .

- Phase 1 : infiltration du pulse carré

On suppose qu'en arrière du front d'humectation, noté  $z_\theta(t)$ , la teneur en eau est constante et égale à  $\theta_w$ , et qu'elle est nulle au-delà. Ainsi, la profondeur du front d'humectation s'écrit :

$$z_\theta(t) = c_\theta.t = q_{app}/\theta_w \quad (12)$$

En combinant (11) et (12), on obtient la vitesse de l'onde de choc (cm/h) :

$$c_\theta = b^{1/a} \cdot q_{app}^{(1-1/a)} \quad (13)$$

- Phase 2 : développement d'un front de drainage

Lorsque l'apport cesse, l'humidité à la surface passe de  $\theta_w$  à 0. Cette décroissance brutale de la teneur en eau évolue comme une onde de drainage à l'arrière du front d'humectation. Chaque valeur particulière de  $\theta$  avance avec une vitesse  $c(\theta) = dq/d\theta$ , le long de la courbe caractéristique dans le plan z-t.  $\theta_w$  s'écoule avec la vitesse la plus élevée  $c_d$ .

Par le calcul de la profondeur du front de drainage et d'une teneur en eau  $\theta$ , on obtient la relation donnant la vitesse du front de drainage :

$$c_d = a.b^{1/a} \cdot q_{app}^{(1-1/a)} \quad \text{soit} \quad c_d = a.c_\theta \quad (14)$$

Le paramètre a étant supérieur à 1, on voit que le front de drainage se déplace plus vite que le front d'humectation.

• Phase 3 : atténuation du pic

Lorsque le front de drainage rattrape le front d'humectation, la teneur en eau du front passe de  $\theta_p$  à  $\theta_w$ , et la vitesse du front diminue de  $c_\theta$  à  $c_p$ . La profondeur du pic  $\theta_p(t)$  et sa vitesse  $c_p(t)$  sont calculées en introduisant une équation de bilan de masse.

Méthode d'estimation des paramètres du modèle

A partir de l'équation (14), on obtient :  $a = c_d/c_\theta = t_w(z)/[t_d(z) - t_{app}]$  (15)

Et de l'équation (13), il apparaît que :  $b = [z / t_w(z)]^a \cdot q_{app}^{(1-a)}$  (16)

Où  $t_w(z)$  est le temps d'arrivée du front d'humectation à la profondeur  $z$ , et  $t_d(z)$  est le temps d'arrivée du front de drainage à la profondeur  $z$ .

En combinant les équations (11) et (16), on obtient l'équation qui décrit le flux pour  $t > t_d(z)$  (phase de tarissement de l'hydrogramme) et qui est :

$$q(z,t) = q_{app} [t_w(z) / a \cdot (t - t_{app})]^{a/(a-1)} \quad (17)$$

On estime à partir de cette équation le paramètre  $a$  en utilisant les données expérimentales à partir du temps  $t_{dt}$ . Le paramètre  $a$  est estimé au moyen d'une régression linéaire sur ces données en utilisant le logarithme népérien. La procédure utilise l'algorithme de la minimisation des carrés des résidus (voir annexe 6).

Le paramètre  $b$  est tiré de (16), avec  $z = 47.3$  cm.

Vitesse du front d'humectation ( $c_\theta$ )

Sa valeur est tirée de l'équation (13). La vitesse  $c_\theta$  est comparée aux valeurs mesurées  $c_{\theta m1}$  et  $c_{\theta m2}$ , où :  $c_{\theta m1} = L/t_w$  (cm/h) et  $c_{\theta m2} = L/t_{dp}$  (cm/h)

Avec  $L$  épaisseur du sol et  $t_w$  et  $t_{dp}$  ont été défini au paragraphe III.3.1

Vitesse du front de drainage ( $c_d$ ) et temps d'arrivée du front de drainage ( $t_d$ )

La vitesse du front de drainage  $c_d$  est calculée à partir de l'équation (14), et le temps d'arrivée du front de drainage au bas de la colonne est calculé suivant :

$$t_d = L/c_d + t_{app} \quad (18)$$

Cette valeur est comparée avec le temps de début de la phase de tarissement des hydrogrammes ( $t_{dt}$ ).

Volume de macropores participant à l'écoulement

A partir de l'équation (11), on obtient :  $\theta = [q/b]^{1/a}$  (19)

En remplaçant les valeurs du flux mesurées en régime permanent, on estime la teneur en eau de la macroporosité participant à l'écoulement. Cette variable ne peut pas être confrontée à des valeurs expérimentales, mais donne une idée de la variation de la teneur en eau dans les macropores en fonction du flux pour le milieu considéré.

### IV.2.3) Résultats

#### IV.2.3.1) Modélisation de l'hydrogramme

Les paramètres définis dans le paragraphe précédent sont présentés dans le tableau suivant :

$t_{app}$ (h)	2.15	$\hat{a}$	4.19
$q_{app}$ (cm/h)	3.13	$\hat{\sigma}_a^2$	0.44
$t_w$ (h)	0.25	$r^2$	0.9578
$t_{dp}$ (h)	1.244	IC 95% *	[4.076 ; 4.304]
$t_{dt}$ (h)	2.172	$b$ (cm/h)	9.11E+07
$z$ (cm)	47.3	$c_\theta$ (cm/h)	189.2
		$c_{\theta m1}$ (cm/h)	189.2
		$c_{\theta m2}$ (cm/h)	38.0
		$c_d$ (cm/h)	792.7
		$t_d$ (h)	2.21
		$\theta$ (cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> )	1.65%

\* Intervalle de confiance

Tableau 1 : Paramètres du modèle de Germann et variables estimées d'après son modèle

La figure 28 représente la comparaison entre la courbe de tarissement mesurée et celle estimée par la relation (17) :

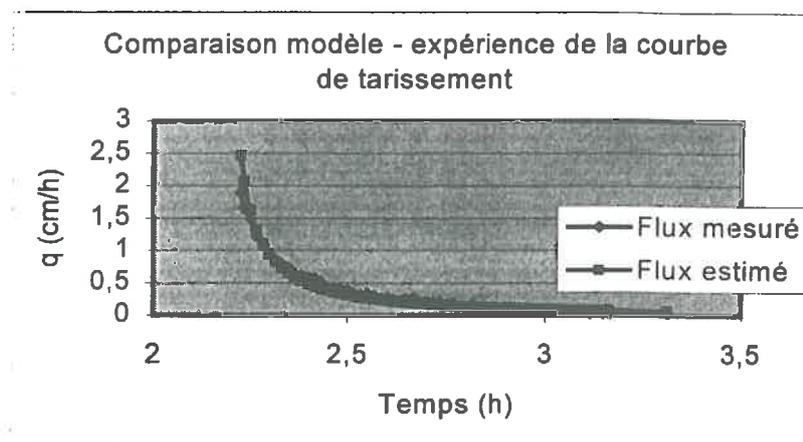


Figure 28 : Comparaison entre les valeurs mesurées et estimées du flux d'eau en sortie de colonne

Les paramètres calculés et estimés dans le tableau 1 montrent qu'ils sont bons car d'après la figure 27, l'allure de l'équation du modèle de Germann épouse convenablement la courbe de tarissement. Toutefois, on note qu'au début de cette courbe, le modèle a tendance à surestimer les valeurs du flux d'eau.

D'autre part, Germann et Di Pietro (1996) ont procédé à la classification du flux en fonction de l'exposant  $\alpha$ . Ainsi, lorsque :

- $2 \leq a \leq 3$  : le flux est laminaire (le long des cylindres ou de fissures planes)
- $3 \leq a \leq \approx 8$  : le flux est préférentiel (dans le sol)
- $a > \approx 8$  : le flux est dispersif (décrit par l'équation de Richards (1931))

Dans le cadre de notre expérience,  $a = 4.19$ , ce qui signifie que le flux est préférentiel.

Dans la figure 29 sont superposés l'hydrogramme de l'expérience et la modélisation de cet hydrogramme par le modèle de Germann :

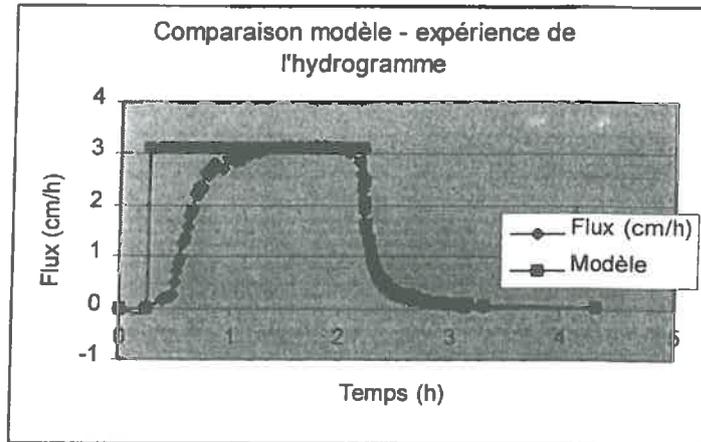


Figure 29 : Superposition des deux hydrogrammes ; l'un est celui mesuré et l'autre est estimé par le modèle de Germann

Le modèle de Germann est tel que la première phase de l'hydrogramme est représentée par une droite verticale partant d'un flux nul au flux du régime permanent et ce pour  $t = t_w$ , c'est-à-dire dès l'apparition de la première goutte au pied de la colonne. La deuxième phase est représentée par une droite horizontale, schématisant le plateau correspondant au régime permanent, jusqu'à  $t = t_d$ , date du début du tarissement de l'hydrogramme. Enfin, la troisième phase désigne le tracé de la courbe de tarissement donnée par la relation (17).

#### IV.2.3.2) Caractérisation du flux à 10 cm de profondeur

Comme pour l'hydrogramme, on va modéliser la phase de tarissement de la courbe de teneur en eau  $\theta$  en fonction du temps et ce grâce aux données fournies par la sonde TDR à 10 cm de profondeur car à cet horizon, l'arrivée de l'eau est bien détectée. L'intérêt est de connaître la valeur du paramètre estimé  $a$ .

La relation donnant l'équation de la courbe de tarissement  $\theta(z,t)$  s'écrit :

$$\theta(z,t) = \theta_{max} \cdot \left[ \frac{(t_{dt}(z) - t_{app})}{(t - t_{app})} \right]^{\frac{1}{a-1}} \quad (21)$$

Les résultats sont représentés dans le tableau qui suit :

$t_{app}$ (h)	2.15	$\hat{a}$	13.24
$\theta_{app}$ (cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> )	0.444	$\hat{\sigma}_a^2$	0.26
$t_w$ (h)	0.188	$r^2$	0.9884
$t_{dp}$ (h)	0.767	IC 95%*	[13.161 ; 13.319]
$t_{dt}$ (h)	2.167		
$z$ (cm)	10		

\* Intervalle de confiance

Tableau 2 : Paramètres de modélisation de la courbe  $\theta(t)$  à 10 cm de profondeur à partir des TDR

La figure 30 superpose le modèle de Germann et la courbe TDR de teneur en eau volumique :

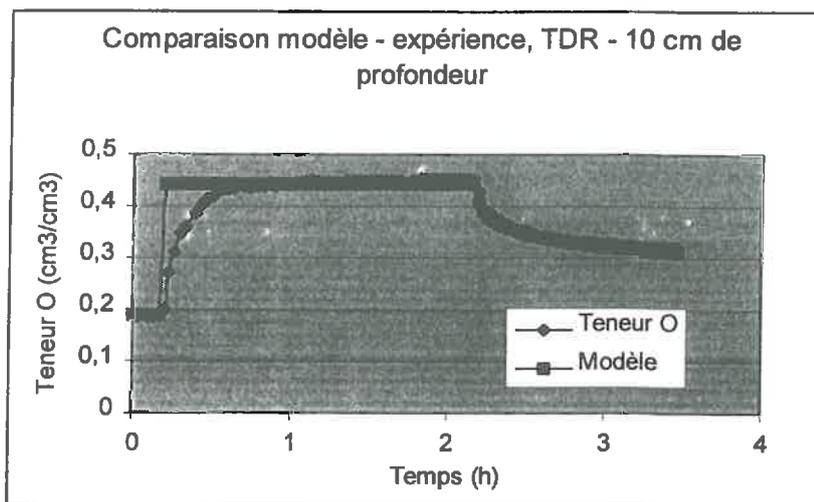


Figure 30 : Superposition des valeurs mesurées par la sonde TDR et de celles estimées par le modèle de Germann, à 10 cm de profondeur

Dans cette situation, il est observé qu'à 10 cm de profondeur, le paramètre  $a$  est supérieur à 8 ( $a = 13.34$ ), ainsi, le flux est dispersif et est décrit par l'équation de Richards (1931).

Ensuite, d'après le tableau 2 et la figure 30, comme pour l'hydrogramme, la modélisation est satisfaisante car la courbe de tarissement estimée épouse bien celle mesurée.

En conclusion, le modèle des ondes cinématiques a permis d'une part de quantifier la vitesse d'écoulement de l'eau dans la colonne (onde de choc) et de vérifier si les valeurs expérimentales concordaient avec celles fournies par le modèle. D'autre part, ce même modèle a été un outil d'aide à la caractérisation du flux d'eau dans la colonne et a permis d'affirmer que globalement sur la colonne, le flux est préférentiel et que l'eau s'écoule exclusivement dans des macropores en bas de la colonne puis qu'en surface, le flux est dispersif, c'est-à-dire que l'eau se propage dans le sol à travers les macropores mais aussi la matrice du sol.

## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'objectif du projet de fin d'études a été d'analyser à l'échelle locale en laboratoire le devenir de deux herbicides, l'atrazine et la trifluraline en étudiant une colonne de sol non remanié prélevé sur une parcelle agricole près de Nancy, en laboratoire.

L'implantation à deux profondeurs (10 et 40 cm) des appareils de mesure comme les microtensiomètres, les sondes capacitives et les sondes TDR dans la colonne ont permis de suivre l'écoulement de l'eau dans tout le profil de la colonne. Aussi, l'atrazine et la trifluraline, au préalable marquées au carbone 14, ont été appliquées sur la colonne et ont également été suivies lors de leur lessivage par l'eau de pluie simulée.

Une fois l'expérience terminée, les analyses chimiques ont pu être effectuées au laboratoire « Sols et Environnement » de l'ENSAIA à Nancy. La caractérisation de l'écoulement de l'eau a été réalisée à l'INRA en Avignon.

Dans l'ensemble, les appareils de mesure ont détecté un passage d'eau important à 10 cm de profondeur, tandis qu'à 40 cm de profondeur, seule la sonde TDR a détecté un passage d'eau moins important. Ceci s'explique par le fait que la texture du sol est plus dense au fond de la colonne et que donc la conductivité hydraulique est plus faible en profondeur qu'en surface. En effet, à 10 cm de profondeur, on est relativement proche de l'horizon de labour, où la densité apparente du sol est plus faible et où de nombreux macropores existent. L'eau n'aura donc aucune difficulté à traverser la matrice du sol à 10 cm de profondeur, mais à 40 cm de profondeur, le seul passage de l'eau ne peut se faire qu'au travers de macropores. Cette hypothèse est vérifiée grâce à l'utilisation du modèle d'ondes cinématiques qui prédit un flux préférentiel sur l'ensemble de la colonne et un flux dispersif à 10 cm de profondeur.

Ensuite, les analyses chimiques du sol et du percolat récupéré sous la colonne durant l'application de la pluie, ont permis de mettre en évidence une importante percolation des herbicides puisque 16.3% des composés appliqués ont percolé. L'atrazine est quasiment l'unique composé présent dans le percolat tandis que la trifluraline a été globalement retenue dans les 10 premiers centimètres de profondeur et surtout en surface. Aussi, cette importante percolation permet d'affirmer que le risque de contamination des nappes d'eaux souterraines est relativement élevé. Sachant qu'un composé comme la trifluraline a été retenu efficacement par le sol, il serait intéressant de trouver un composé autre que l'atrazine et ayant les mêmes propriétés vis-à-vis du traitement agricole tel que celui-ci puisse être retenu aussi efficacement par le sol. En plus, les conditions expérimentales dans lesquelles s'est déroulée l'expérience ne sont pas extrêmes, à savoir que la pluie simulée de 30 mm/h pendant deux heures est une caractéristique météorologique très fréquente en Lorraine et parfois moins importante que la réalité.

Toutefois, il faut rappeler que ces résultats ont été obtenus à partir d'un échantillon de sol et que l'étude ne s'est pas faite in situ. Il est alors possible que le taux de percolation soit moins élevé car on ne tiendrait pas compte de l'éventuel effet de parois présent dans la colonne. Mais cette étude a un très grand avantage car elle permet une grande souplesse en ce qui concerne les conditions d'installation des appareils et les conditions météorologiques.

Pour les prochaines expérimentations, il serait donc intéressant d'éviter cet effet de paroi en paraffinant les bords de la colonne. Aussi, il faudrait appliquer d'autres herbicides afin d'étudier leur efficacité de rétention par le sol. Ceci permettrait de trouver une alternative quant à l'usage de l'atrazine. Enfin, il serait souhaitable de pouvoir suivre l'écoulement de l'eau plus précisément dans la colonne en travaillant sur plus de deux horizons, notamment entre 10 cm et 40 cm de profondeur pour savoir à partir de quand exactement l'eau ne peut plus s'écouler dans la matrice du sol et de confirmer cela à partir du modèle des ondes cinématiques.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- BIGGAR J.W. et NIELSEN D.R., 1962, « Miscible displacement and leaching phenomenon », Agron. Monog. – vol.11 – pp.254-274
- BOUMA J., DEKKER L.W., 1978, « A case study on infiltration into dry clay soil », I. Morphological observations – Geoderma – vol 20 – pp.27-40
- DI PIETRO L., 1990, « Transfert d'eau en milieu structuré », mémoire de DEA, INRA Avignon
- FLEMING G. *et al.*, 1992, « Atrazine movement in soil columns as influenced by starch-encapsulation and acrylic polymer additives », Weed Science – volume 40 – pp. 465-470
- GOMEZ DE BARREDA D., GAMON M., LORENZO E., SAEZ A., 1993, « Residual herbicide movement in soil columns », The Science of the Total Environment – vol. 132 – pp.155-165
- GREEN R.E., KHAN M.A., 1987, « Pesticide movement in soil : mass flow and molecular diffusion », Oaklan – University of California – pp. 87-93
- HARRIS G.L., 1995, « Pesticide loss to water – A review of possible agricultural management opportunities to minimise pesticide movement », BCPC Monograph n°62 – pp.371-380
- ISENSEE A.R., SADEGHI A.M., 1992, « Laboratory apparatus for studying pesticide leaching in intact soil cores », Chemosphere – vol.25 – N°4 – pp. 581-590
- JOAO M., 1993, « Les aspects hydrodynamiques, physico-chimiques et biologiques du devenir des pesticides dans les sols : application au transfert du pentachlorophénol en colonnes », Thèse Université Joseph Fourier – Grenoble I
- KISSEL *et al.*, 1973, « Chloride movement in undisturbed swelling clay soil », Soil science society of America proceedings – vol.37 – pp.21-24
- KLEVENO J., LOAGUE K., GREEN R. E., 1992, « Evaluation of a pesticide mobility index : impact of recharge variation and soil profile heterogeneity », Journal of contaminant hydrology – volume 11 – pp.83-99
- KÖRDEL W., HERRCHEN M., KLEIN W., 1990, « Experimental assessment of pesticide leaching using undisturbed lysimeters », Pesticide Science - vol. 31 – pp.337-348
- LEE D-Y., FARMER W.J., 1989, « Dissolved organic matter interaction with napropamide and four other nonionic pesticides », Journal Environment Quality – vol. 18 – pp. 468-474
- LINDSTROM F.T., BOERSMA L., 1970, « Theory of chemical transport with simultaneous sorption in a water saturated porous medium », Oregon State University – vol. 110 – pp.1-9

MDAGHRI ALAOUI A., 1998, « Transfert d'eau et de substances (bromides, chlorides et bactériophages) dans les milieux non structurés à porosité bimodale », mémoire de thèse, Université de Berne

MILLINGTON R.J., SHEARER R.C., 1970, « Diffusion in aggregated porous media », Soil science – vol.111 – n°6 – pp.372-378

NARAYANAN K., SINGH M., CHAUDHURI R., 1993, « The reduction of herbicide leaching using vinyl pyrrolidone copolymers and méthyl vinyl ether maleic acid ester copolymers », American society for Testing and Materials – Philadelphia – pp. 57-71

NOVAK S., FLORENTIN L., PERRIN-GANIER C., SCHIAVON M., 1996, « Domaine expérimental de la Bouzule : le site pilote d'étude de la qualité des sols et de l'eau en zone agricole », ENSAIA – Laboratoire Sols et Environnement – Vandoeuvre-lès-Nancy.

SARDIN M., SCHWEICH D., 1991, « Modeling the nonequilibrium transport of linearly interacting solutes in porous media : a review », Water resources research – vol.27 – n°9 – pp. 2287-2307

SMITH W.N., PRASHER S.O., BARRINGTON S.F., 1991, « Evaluation of PRZM and LEACHMP on intact soil columns », American Society of Agricultural Engineers, pp. 2413-2420

ZSOLNAY A., 1991, « The use of small columns to estimate the effect of soil structure on transport », Institut für Bodenökologie – München – Germany – pp. 107-115

# **ANNEXES**

# **ANNEXE 1 :**

## **Etalonnage des appareils de mesure**

### **1° Microtensiomètres**

- Méthode d'étalonnage
- Programme d'étalonnage des microtensiomètres
- Tensions mesurées boîtiers I et J à 5, 15 et 25°C
- Coefficients d'étalonnage
- Erreur type (écart-type des résidus)
- Equations d'étalonnage

### **2° Sondes capacitives**

- Méthode d'étalonnage
- Etalonnage  $\varepsilon = f(V_S)$
- Etalonnage  $\theta = f(\varepsilon)$
- Equations d'étalonnage

## ETALONNAGE DES MICROTENSIOMETRES

Les tension électriques sont fonction de la température et de la pression :

$$H = (\alpha.T + \alpha_0).V_s + (\beta.T + \beta_0) \quad (1)$$

Avec :  $\alpha, \alpha_0, \beta, \beta_0$  = paramètres d'étalonnage :  $\alpha$  en m H<sub>2</sub>O/°C/mV,  $\alpha_0$  en m H<sub>2</sub>O/mV,  
 $\beta$  en m H<sub>2</sub>O/°C et  $\beta_0$  en m H<sub>2</sub>O  
T = température (°C)  
H = pression hydrostatique (m H<sub>2</sub>O)  
V<sub>s</sub> = différence de potentiel (mV)

L'objectif de l'étalonnage est de déterminer les paramètres  $\alpha, \alpha_0, \beta$  et  $\beta_0$ . Pour cela, une enceinte climatique est utilisée. On travaille aux températures 5°C, 15°C et 25°C. A chaque température on applique les pressions hydrostatiques 0, -2, -4, -6 et -7.5 mètres d'eau grâce à un étalon de pression : le Druck DPI 602. Les capillaires ne contiennent pas d'eau : l'étalonnage se fait avec de l'air.

La température est contrôlée par le boîtier de microtensiomètres qui l'affiche à la centrale et qui est placé dans l'enceinte climatique. D'après le dispositif d'installation décrit précédemment deux boîtiers seront étalonnés (12 microtensiomètres).

Pour chaque microtensiomètre est tracée la courbe de régression linéaire  $H = f(V_s)$  à une température donnée. Ainsi, pour chacun d'entre eux, trois droites sont obtenues (relatives à chaque température).

Chaque droite est de la forme  $H = A.V_s + B$ . D'après la droite d'étalonnage (1), on a :

$$A = \alpha.T + \alpha_0 \quad \text{et} \quad B = \beta.T + \beta_0$$

A et B sont connus pour chaque température. On réalise à nouveau une régression linéaire sur A et B et on obtient les coefficients d'étalonnage  $\alpha, \alpha_0, \beta$  et  $\beta_0$ .

Il s'agit en fait d'une régression multilinéaire. Ces coefficients sont placés à l'annexe 1.

PROGRAMME D'ETALONNAGE DES MICROTENSIOMETRES  
(centrale CR7)

```
;(CR7)
;
*Table 1 Program
 01: 10.0      Execution Interval (seconds)

1:  3 Wire Half Bridge (P7)
  1: 2      Reps
  2: 4      ñ 50 mV Slow Range
  3: 1      In Card
  4: 25     SE Channel
  5: 2      Ex Card
  6: 6      Ex Channel
  7: 1      Meas/Ex
  8: 4300   mV Excitation
  9: 1      Loc [ RR0#i      ]
10: 100     Mult
11: 0.0     Offset

2:  Temperature RTD (P16)
  1: 2      Reps
  2: 1      R/RO Loc [ RR0#i      ]
  3: 3      Loc [ TEMP#i      ]
  4: 1.0    Mult
  5: 0.0    Offset

3:  Battery Voltage (P10)
  1: 5      Loc [ BATTERIE      ]

4:  Volt (Diff) (P2)
  1: 12     Reps
  2: 4      ñ 50 mV Slow Range
  3: 1      In Card
  4: 1      DIFF Channel
  5: 6      Loc [ TENSIOi#1      ]
  6: 1.0    Mult
  7: 0.0    Offset

5:  If time is (P92)
  1: 0      Minutes into a
  2: 1      Minute Interval
  3: 10     Set Output Flag High

6:  Real Time (P77)
  1: 110    Day,Hour/Minute

7:  Average (P71)
  1: 12     Reps
  2: 6      Loc [ TENSIOi#1      ]
```

8: Average (P71)  
1: 2 Reps  
2: 3 Loc [ TEMP#i ]

\*Table 2 Program  
02: 0.0 Execution Interval (seconds)

\*Table 3 Subroutines

End Program

-Input Locations-

1	RRO#i	4	1	1
2	RRO#j	0	0	0
3	TEMP#i	0	1	0
4	TEMP#j	0	1	0
5	BATTERIE	0	0	1
6	TENSIOi#1	4	1	1
7	TENSIOi#2	8	1	1
8	TENSIOi#3	8	1	1
9	TENSIOi#4	8	1	1
10	TENSIOi#5	8	1	1
11	TENSIOi#6	8	1	1
12	TENSIOj#1	8	1	1
13	TENSIOj#2	8	1	1
14	TENSIOj#3	8	1	1
15	TENSIOj#4	8	1	1
16	TENSIOj#5	8	1	1
17	TENSIOj#6	16	1	1
18	_____	0	0	0
19	_____	0	0	0
20	_____	0	0	0
21	_____	0	0	0
22	_____	0	0	0
23	_____	0	0	0
24	_____	0	0	0
25	_____	0	0	0
26	_____	0	0	0
27	_____	0	0	0
28	_____	0	0	0
29	_____	0	0	0
30	_____	0	0	0
31	_____	0	0	0
32	_____	0	0	0

-Program Security-  
0000  
0000  
0000

# ETALONNAGE MICROTENSIOMETRES BOITIER I - 5°C

Pression	Tensio 1	Tensio 2	Tensio 3	Tensio 4	Tensio 5	Tensio 6	Temp boitier
0	0,283	0,271	0,264	0,252	0,248	0,121	5,984
0	0,284	0,273	0,265	0,254	0,25	0,13	5,975
0	0,284	0,274	0,266	0,255	0,251	0,134	5,975
Moyenne	0,28366667	0,27266667	0,265	0,25366667	0,24966667	0,12833333	5,978
-2	-3,057	-3,077	-3,075	-3,094	-3,093	-3,211	5,972
-2	-3,06	-3,079	-3,078	-3,095	-3,096	-3,221	5,97
-2	-3,057	-3,079	-3,078	-3,096	-3,096	-3,224	5,975
Moyenne	-3,058	-3,07833333	-3,077	-3,095	-3,095	-3,21866667	5,97233333
-4	-6,399	-6,431	-6,419	-6,445	-6,441	-6,573	5,976
-4	-6,4	-6,432	-6,421	-6,447	-6,442	-6,575	5,975
-4							
Moyenne	-6,3995	-6,4315	-6,42	-6,446	-6,4415	-6,574	5,9755
-6	-9,73	-9,78	-9,76	-9,79	-9,78	-9,92	5,968
-6	-9,74	-9,78	-9,76	-9,79	-9,78	-9,92	5,966
-6							
Moyenne	-9,735	-9,78	-9,76	-9,79	-9,78	-9,92	5,967
-7,5	-12,24	-12,29	-12,26	-12,3	-12,29	-12,43	5,964
-7,5	-12,24	-12,29	-12,26	-12,3	-12,29	-12,43	5,955
-7,5	-12,24	-12,29	-12,26	-12,3	-12,29	-12,43	5,961
Moyenne	-12,24	-12,29	-12,26	-12,3	-12,29	-12,43	5,96

5,97046154

Pression	Tensio 1	Tensio 2	Tensio 3	Tensio 4	Tensio 5	Tensio 6
0	0,28366667	0,27266667	0,265	0,25366667	0,24966667	0,12833333
-2	-3,058	-3,07833333	-3,077	-3,095	-3,095	-3,21866667
-4	-6,3995	-6,4315	-6,42	-6,446	-6,4415	-6,574
-6	-9,735	-9,78	-9,76	-9,79	-9,78	-9,92
-7,5	-12,24	-12,29	-12,26	-12,3	-12,29	-12,43

Origine	-0,16895631	-0,16212205	-0,15769209	-0,15081918	-0,14874621	-0,07660145
Pente	0,59890585	0,59696842	0,59873095	0,59743458	0,59815571	0,59713855
Corrélation	0,99999994	0,99999994	0,99999988	0,99999993	0,99999993	0,99999989
Erreur type	0,00121789	0,00119818	0,00168526	0,00125433	0,0013097	0,00160862

# ETALONNAGE MICROTENSIOMETRES BOITIER I - 15°C

Pression	Tensio 1	Tensio 2	Tensio 3	Tensio 4	Tensio 5	Tensio 6	Temp boitier
0	0,30400	0,29300	0,28400	0,27200	0,26900	0,13500	14,90000
0	0,30400	0,29300	0,28400	0,27300	0,26900	0,13200	14,88000
0	0,30400	0,29300	0,28400	0,27300	0,26900	0,13200	14,88000
Moyenne	0,30400	0,29300	0,28400	0,27267	0,26900	0,13300	14,88667
-2	-3,017	-3,038	-3,037	-3,056	-3,055	-3,198	14,88
-2	-3,017	-3,037	-3,037	-3,056	-3,053	-3,182	14,89
-2	-3,021	-3,037	-3,038	-3,055	-3,055	-3,185	14,88
Moyenne	-3,01833	-3,03733	-3,03733	-3,05567	-3,05433	-3,18833	14,88333
-4	-6,337	-6,367	-6,357	-6,383	-6,381	-6,527	14,88
-4	-6,336	-6,366	-6,357	-6,383	-6,378	-6,512	14,89
-4	-6,339	-6,368	-6,358	-6,383	-6,38	-6,52	14,89
Moyenne	-6,33733	-6,36700	-6,35733	-6,38300	-6,37967	-6,51967	14,88667
-6	-9,66	-9,7	-9,68	-9,71	-9,7	-9,86	14,89
-6	-9,66	-9,7	-9,68	-9,71	-9,7	-9,84	14,89
-6	-9,66	-9,7	-9,68	-9,71	-9,7	-9,85	14,89
Moyenne	-9,66000	-9,70000	-9,68000	-9,71000	-9,70000	-9,85000	14,89000
-7,5	-12,150	-12,190	-12,170	-12,210	-12,190	-12,340	14,890
-7,5	-12,140	-12,190	-12,170	-12,210	-12,190	-12,340	14,890
-7,5	-12,150	-12,190	-12,170	-12,210	-12,190	-12,340	14,890
Moyenne	-12,14667	-12,19000	-12,17000	-12,21000	-12,19000	-12,34000	14,89000

14,8869231

Pression	Tensio 1	Tensio 2	Tensio 3	Tensio 4	Tensio 5	Tensio 6
0	0,304	0,293	0,284	0,27266667	0,269	0,133
-2	-3,01833333	-3,03733333	-3,03733333	-3,05566667	-3,05433333	-3,18833333
-4	-6,33733333	-6,367	-6,35733333	-6,383	-6,37966667	-6,51966667
-6	-9,66	-9,7	-9,68	-9,71	-9,7	-9,85
-7,5	-12,1466667	-12,19	-12,17	-12,21	-12,19	-12,34

Origine	-0,18253094	-0,17546618	-0,17106514	-0,1640826	-0,16128571	-0,08114382
Pente	0,60234443	0,60070542	0,60220519	0,60090031	0,60195046	0,60111069
Corrélation	0,99999996	0,99999987	0,99999999	0,99999996	0,99999995	0,99999983
Erreur type	0,00102047	0,00176924	0,00039701	0,00096372	0,00110951	0,00204046

## ETALONNAGE MICROTENSIOMETRES BOITIER I - 25°C

Pression	Tensio 1	Tensio 2	Tensio 3	Tensio 4	Tensio 5	Tensio 6	Temp boitier
0	0,323	0,316	0,307	0,296	0,295	0,169	24,13
0	0,32	0,312	0,303	0,291	0,291	0,161	24,13
0	0,322	0,313	0,304	0,292	0,291	0,158	24,14
Moyenne	0,32166667	0,31366667	0,30466667	0,293	0,29233333	0,16266667	24,133333
-2	-2,981	-2,999	-2,999	-3,017	-3,015	-3,148	24,16
-2	-2,982	-2,999	-3	-3,017	-3,015	-3,149	24,16
-2	-2,98	-2,999	-2,999	-3,017	-3,015	-3,153	24,16
Moyenne	-2,981	-2,999	-2,99933333	-3,017	-3,015	-3,15	24,16
-4	-6,282	-6,311	-6,302	-6,327	-6,322	-6,462	24,17
-4	-6,283	-6,31	-6,302	-6,327	-6,321	-6,454	24,18
-4	-6,281	-6,31	-6,302	-6,327	-6,321	-6,461	24,18
Moyenne	-6,282	-6,31033333	-6,302	-6,327	-6,32133333	-6,459	24,1766667
-6	-9,58	-9,62	-9,6	-9,64	-9,63	-9,76	24,19
-6	-9,59	-9,62	-9,61	-9,64	-9,63	-9,76	24,2
-6	-9,58	-9,62	-9,61	-9,64	-9,63	-9,77	24,19
Moyenne	-9,58333333	-9,62	-9,60666667	-9,64	-9,63	-9,76333333	24,193333
-7,5	-12,06	-12,1	-12,08	-12,12	-12,1	-12,25	24,19
-7,5	-12,06	-12,1	-12,08	-12,12	-12,11	-12,25	24,21
-7,5	-12,06	-12,11	-12,08	-12,12	-12,11	-12,25	24,21
Moyenne	-12,06	-12,1033333	-12,08	-12,12	-12,1066667	-12,25	24,203333

24,1715385

Pression	Tensio 1	Tensio 2	Tensio 3	Tensio 4	Tensio 5	Tensio 6
0	0,32166667	0,31366667	0,30466667	0,293	0,29233333	0,16266667
-2	-2,981	-2,999	-2,99933333	-3,017	-3,015	-3,15
-4	-6,282	-6,31033333	-6,302	-6,327	-6,32133333	-6,459
-6	-9,58333333	-9,62	-9,60666667	-9,64	-9,63	-9,76333333
-7,5	-12,06	-12,1033333	-12,08	-12,12	-12,1066667	-12,25

Origine	-0,19461636	-0,18892561	-0,18402272	-0,17711984	-0,17653663	-0,09742234
Pente	0,60575838	0,60403568	0,60553677	0,6041479	0,604838	0,60435759
Corrélation	1	0,99999999	0,99999996	0,99999997	0,99999997	0,99999989
Erreur type	0,00028595	0,00056029	0,00099107	0,00077898	0,000849	0,00161456

# COEFFICIENTS D'ETALONNAGE BOITIER I

Tensio 1

Pente	Origine	Température
0,598905848	-0,1689563	5,97046154
0,602344432	-0,1825309	14,8869231
0,605758382	-0,1946164	24,1715385

alpha =	0,00037643
alpha 0 =	0,59668614
beta =	-0,00140907
beta 0 =	-0,16088497

Corrélation alpha = 0,999905427  
Corrélation beta = -0,99897991

Tensio 2

Pente	Origine	Température
0,596968417	-0,1621221	5,97046154
0,600705424	-0,1754662	14,8869231
0,604035677	-0,1889256	24,1715385

alpha =	0,000388084
alpha 0 =	0,594744832
beta =	-0,00147248
beta 0 =	-0,15340325

Corrélation alpha = 0,998992408  
Corrélation beta = -0,99995774

Tensio 3

Pente	Origine	Température
0,598730946	-0,1576921	5,97046154
0,602205194	-0,1710651	14,8869231
0,605536765	-0,1840227	24,1715385

alpha =	0,00037382
alpha 0 =	0,596546729
beta =	-0,0014463
beta 0 =	-0,1492182

Corrélation alpha = 0,999717256  
Corrélation beta = -0,99978395

Tensio 4

Pente	Origine	Température
0,597434584	-0,1508192	5,97046154
0,600900308	-0,1640826	14,8869231
0,604147896	-0,1771198	24,1715385

alpha =	0,00036871
alpha 0 =	0,595293386
beta =	-0,00144472
beta 0 =	-0,14232241

Corrélation alpha = 0,999536882  
Corrélation beta = -0,99986151

Tensio 5

Pente	Origine	Température
0,598155711	-0,1487462	5,97046154
0,601950458	-0,1612857	14,8869231
0,604838	-0,1765366	24,1715385

alpha =	0,000366751
alpha 0 =	0,596143257
beta =	-0,00152765
beta 0 =	-0,13926001

Corrélation alpha = 0,995961702  
 Corrélation beta = -0,99900589

Tensio 6

Pente	Origine	Température
0,597138555	-0,0766015	5,97046154
0,601110685	-0,0811438	14,8869231
0,604357589	-0,0974223	24,1715385

alpha =	0,000396304
alpha 0 =	0,594920561
beta =	-0,00114813
beta 0 =	-0,06782288

Corrélation alpha = 0,997577962  
 Corrélation beta = -0,95446085

## ETALONNAGE MICROTENSIOMETRES BOITIER J - 5°C

Pression	Tensio 1	Tensio 2	Tensio 3	Tensio 4	Tensio 5	Tensio 6	Temp boitier
0	0,11	0,1810	0,1550	0,1540	0,1910	0,1920	6,0200
0		0,1900	0,1640	0,1630	0,2010	0,2030	6,0030
0		0,1880	0,1630	0,1610	0,1990	0,1990	5,9940
Moyenne	0,110000	0,186333	0,160667	0,159333	0,197000	0,198000	6,005667
-2	-3,272	-3,212	-3,238	-3,24	-3,21	-3,21	5,963
-2	-3,273	-3,213	-3,239	-3,241	-3,211	-3,209	5,953
-2							
Moyenne	-3,2725	-3,2125	-3,2385	-3,2405	-3,2105	-3,2095	5,958
-4	-6,645	-6,595	-6,623	-6,627	-6,604	-6,606	5,922
-4	-6,647	-6,597	-6,625	-6,629	6,606	-6,608	5,913
-4	-6,648	-6,597	-6,625	-6,629	-6,606	-6,606	5,893
Moyenne	-6,6466667	-6,59633333	-6,62433333	-6,62833333	-6,60533333	-6,60666667	5,90933333
-6	-10,02	-9,98	-10,01	-10,02	-10	-10	5,866
-6	-10,02	-9,98	-10,01	-10,02	-10	-10	5,852
-6	-10,02	-9,98	-10,01	-10,02	-10	-10,01	5,838
Moyenne	-10,02	-9,98	-10,01	-10,02	-10	-10,00333333	5,852
-7,5	-12,55	-12,52	-12,55	-12,56	-12,55	-12,55	5,823
-7,5	-12,55	-12,52	-12,55	-12,56	-12,55	-12,55	5,81
-7,5	-12,55	-12,52	-12,55	-12,56	-12,55	-12,55	5,803
Moyenne	-12,55	-12,52	-12,55	-12,56	-12,55	-12,55	5,812

5,90378571

Pression	Tensio 1	Tensio 2	Tensio 3	Tensio 4	Tensio 5	Tensio 6
0	0,11	0,18633333	0,16066667	0,15933333	0,197	0,198
-2	-3,2725	-3,2125	-3,2385	-3,2405	-3,2105	-3,2095
-4	-6,64666667	-6,59633333	-6,62433333	-6,62833333	-6,60533333	-6,60666667
-6	-10,02	-9,98	-10,01	-10,02	-10	-10,00333333
-7,5	-12,55	-12,52	-12,55	-12,56	-12,55	-12,55

Origine	-0,06312458	-0,10686789	-0,09188445	-0,09166241	-0,11351861	-0,11400074
Pente	0,59249138	0,5904167	0,59018286	0,58971765	0,58853259	0,58840888
Corrélation	0,99999985	0,99999963	0,99999968	0,99999979	0,99999976	0,99999977
Erreur type	0,00192673	0,00298222	0,00275814	0,00224572	0,00240288	0,00235907

## ETALONNAGE MICROTENSIOMETRES BOITIER J - 15°C

Pression	Tensio 1	Tensio 2	Tensio 3	Tensio 4	Tensio 5	Tensio 6	Temp boitier
0	0,136	0,208	0,189	0,185	0,225	0,229	14,9
0	0,136	0,208	0,189	0,185	0,225	0,23	14,9
0	0,136	0,208	0,19	0,185	0,225	0,234	14,9
Moyenne	0,136	0,208	0,18933333	0,185	0,225	0,231	14,9
-2	-3,222	-3,158	-3,177	-3,181	-3,149	-3,143	14,89
-2	-3,221	-3,158	-3,177	-3,182	-3,149	-3,137	14,89
-2	-3,221	-3,157	-3,177	-3,182	-3,15	-3,151	14,9
Moyenne	-3,22133333	-3,15766667	-3,177	-3,18166667	-3,14933333	-3,14366667	14,8933333
-4	-6,575	-6,521	-6,543	-6,55	-6,523	-6,522	14,89
-4	-6,576	-6,522	-6,544	-6,551	-6,524	-6,532	14,89
-4	-6,575	-6,522	-6,544	-6,552	-6,524	-6,528	14,88
Moyenne	-6,57533333	-6,52166667	-6,54366667	-6,551	-6,52366667	-6,52733333	14,8866667
-6	-9,93	-9,88	-9,91	-9,92	-9,9	-9,9	14,88
-6	-9,93	-9,89	-9,91	-9,92	-9,9	-9,9	14,88
-6	-9,93	-9,89	-9,91	-9,92	-9,9	-9,9	14,88
Moyenne	-9,93	-9,88666667	-9,91	-9,92	-9,9	-9,9	14,88
-7,5	-12,45	-12,41	-12,44	-12,45	-12,43	-12,44	14,87
-7,5	-12,45	-12,41	-12,44	-12,45	-12,43	-12,43	14,89
-7,5	-12,45	-12,41	-12,44	-12,45	-12,43	-12,44	14,88
Moyenne	-12,45	-12,41	-12,44	-12,45	-12,43	-12,4366667	14,88

14,8892308

Pression	Tensio 1	Tensio 2	Tensio 3	Tensio 4	Tensio 5	Tensio 6
0	0,136	0,208	0,18933333	0,185	0,225	0,231
-2	-3,22133333	-3,15766667	-3,177	-3,18166667	-3,14933333	-3,14366667
-4	-6,57533333	-6,52166667	-6,54366667	-6,551	-6,52366667	-6,52733333
-6	-9,93	-9,88666667	-9,91	-9,92	-9,9	-9,9
-7,5	-12,45	-12,41	-12,44	-12,45	-12,43	-12,4366667

Origine	-0,08088766	-0,1234233	-0,113039	-0,11071046	-0,13351099	-0,1372754
Pente	0,59597891	0,59439951	0,59391509	0,59360378	0,59262525	0,59205779
Corrélation	0,99999997	1	0,99999994	0,99999995	0,99999999	0,99999989
Erreur type	0,00090497	0,00024422	0,00116754	0,00104353	0,00039889	0,00162587

## ETALONNAGE MICROTENSIOMETRES BOITIER J - 25°C

Pression	Tensio 1	Tensio 2	Tensio 3	Tensio 4	Tensio 5	Tensio 6	Temp boitier
0	0,139	0,209	0,198	0,191	0,232	0,235	24,11
0	0,139	0,21	0,198	0,192	0,233	0,239	24,11
0	0,141	0,21	0,198	0,191	0,233	0,238	24,12
Moyenne	0,13966667	0,20966667	0,198	0,19133333	0,23266667	0,23733333	24,1133333
-2	-3,198	-3,136	-3,15	-3,157	-3,122	-3,117	24,11
-2	-3,198	-3,136	-3,15	-3,157	-3,123	-3,121	24,11
-2	-3,198	-3,136	-3,149	-3,157	-3,121	-3,116	24,11
Moyenne	-3,198	-3,136	-3,14966667	-3,157	-3,122	-3,118	24,11
-4	-6,535	-6,481	-6,498	-6,505	-6,477	-6,474	24,11
-4	-6,534	-6,481	-6,498	-6,506	-6,477	-6,479	24,12
-4	-6,535	-6,482	-6,499	-6,507	-6,478	-6,478	24,12
Moyenne	-6,53466667	-6,48133333	-6,49833333	-6,506	-6,47733333	-6,477	24,1166667
-6	-9,87	-9,83	-9,85	-9,86	-9,83	-9,84	24,12
-6	-9,87	-9,83	-9,85	-9,86	-9,83	-9,84	24,12
-6	-9,87	-9,83	-9,85	-9,86	-9,83	-9,84	24,11
Moyenne	-9,87	-9,83	-9,85	-9,86	-9,83	-9,84	24,1166667
-7,5	-12,37	-12,33	-12,36	-12,37	-12,35	-12,36	24,12
-7,5	-12,37	-12,33	-12,36	-12,37	-12,35	-12,35	24,12
-7,5	-12,37	-12,33	-12,36	-12,37	-12,35	-12,36	24,11
Moyenne	-12,37	-12,33	-12,36	-12,37	-12,35	-12,3566667	24,1166667

24,1146154

Pression	Tensio 1	Tensio 2	Tensio 3	Tensio 4	Tensio 5	Tensio 6
0	0,13966667	0,20966667	0,198	0,19133333	0,23266667	0,23733333
-2	-3,198	-3,136	-3,14966667	-3,157	-3,122	-3,118
-4	-6,53466667	-6,48133333	-6,49833333	-6,506	-6,47733333	-6,477
-6	-9,87	-9,83	-9,85	-9,86	-9,83	-9,84
-7,5	-12,37	-12,33	-12,36	-12,37	-12,35	-12,3566667

Origine	-0,08305369	-0,1247153	-0,11868308	-0,11482036	-0,13889937	-0,14236452
Pente	0,59952664	0,59796702	0,59717576	0,5970001	0,59611696	0,59542305
Corrélation	0,99999997	0,99999981	0,99999998	0,99999995	0,99999996	0,99999993
Erreur type	0,00080518	0,00212444	0,00073296	0,001062	0,00092547	0,0013284

# COEFFICIENTS D'ETALONNAGE BOITIER J

Tensio 1

Pente	Origine	Température
0,592238992	-0,0655486	5,90378571
0,595978913	-0,0808877	14,8892308
0,59952664	-0,0830537	24,1146154

alpha =	0,000400113
alpha 0 =	0,589925478
beta =	-0,00095801
beta 0 =	-0,062156

0,999739365  
-0,91411699

Corrélation alpha =  
Corrélation beta =

Tensio 2

Pente	Origine	Température
0,590416703	-0,1068679	5,90378571
0,594399506	-0,1234233	14,8892308
0,597967018	-0,1247153	24,1146154

alpha =	0,000414482
alpha 0 =	0,588056613
beta =	-0,00097631
beta 0 =	-0,10372096

0,999225803  
-0,89326039

Corrélation alpha =  
Corrélation beta =

Tensio 3

Pente	Origine	Température
0,590182859	-0,0918844	5,90378571
0,593915092	-0,113039	14,8892308
0,597175761	-0,1186831	24,1146154

alpha =	0,000383861
alpha 0 =	0,588011809
beta =	-0,00146775
beta 0 =	-0,08589776

0,998918115  
-0,9460102

Corrélation alpha =  
Corrélation beta =

Tensio 4

Pente	Origine	Température
0,589717647	-0,0916624	5,90378571
0,593603783	-0,1107105	14,8892308
0,597000101	-0,1148204	24,1146154

alpha =	0,000399756
alpha 0 =	0,587456485
beta =	-0,00126798
beta 0 =	-0,08675038

0,99892279  
-0,93443888

Corrélation alpha =  
Corrélation beta =

Tensio 5

Pente	Origine	Température
0,588532594	-0,1135186	5,90378571
0,592625246	-0,133511	14,8892308
0,596116963	-0,1388994	24,1146154

alpha =	0,000416307
alpha 0 =	0,586193151
beta =	-0,00139012
beta 0 =	-0,10783406

Corrélation alpha = 0,998578813  
 Corrélation beta = -0,94657841

Tensio 6

Pente	Origine	Température
0,588408881	-0,1140007	5,90378571
0,592057789	-0,1372754	14,8892308
0,59542305	-0,1423645	24,1146154

alpha =	0,000385074
alpha 0 =	0,586198986
beta =	-0,00155305
beta 0 =	-0,10796566

Corrélation alpha = 0,99952108  
 Corrélation beta = -0,93514215

**ERREURS DE MESURE, BOITIERS I ET J  
(mH<sub>2</sub>O)**

*(les erreurs sont en mètres d'eau)*

	Tensio 1	Tensio 2	Tensio 3	Tensio 4	Tensio 5	Tensio 6
I - 5°C	0,001217886	0,00119818	0,001685261	0,001254331	0,0013097	0,001608616
I - 15°C	0,001020475	0,001769243	0,000397009	0,000963716	0,001109506	0,002040464
I - 25°C	0,000285951	0,000560288	0,000991073	0,000778981	0,000849002	0,001614557
J - 5°C	0,00192673	0,002982215	0,00275814	0,002245724	0,002402877	0,002359073
J - 15°C	0,000904968	0,000244222	0,001167544	0,001043527	0,000398885	0,001625868
J - 25°C	0,000805179	0,002124443	0,000732958	0,001062	0,000925475	0,001328399

## EQUATIONS D'ETALONNAGE DES MICROTENSIOMETRES

### Boîtier I :

Microtensiomètre 1	$H = (0.00037643 * T + 0.59668614) * V_s - (0.00140907 * T + 0.16088497)$
Microtensiomètre 2	$H = (0.000388084 * T + 0.594744832) * V_s - (0.00147248 * T + 0.15340325)$
Microtensiomètre 3	$H = (0.00037382 * T + 0.596546729) * V_s - (0.0014463 * T + 0.1492182)$
Microtensiomètre 4	$H = (0.00036871 * T + 0.595293386) * V_s - (0.00144472 * T + 0.14232241)$
Microtensiomètre 5	$H = (0.000366751 * T + 0.596143257) * V_s - (0.00152765 * T + 0.13926001)$
Microtensiomètre 6	$H = (0.000396304 * T + 0.594920561) * V_s - (0.00114813 * T + 0.06782288)$

### Boîtier J :

Microtensiomètre 1	$H = (0.000400113 * T + 0.589925478) * V_s - (0.00095801 * T + 0.062156)$
Microtensiomètre 2	$H = (0.000414482 * T + 0.588056613) * V_s - (0.00097631 * T + 0.10372096)$
Microtensiomètre 3	$H = (0.000383861 * T + 0.58011809) * V_s - (0.00146775 * T + 0.08589776)$
Microtensiomètre 4	$H = (0.000399756 * T + 0.587456485) * V_s - (0.00126798 * T + 0.08675038)$
Microtensiomètre 5	$H = (0.000416307 * T + 0.586193151) * V_s - (0.00139012 * T + 0.10783406)$
Microtensiomètre 6	$H = (0.000385074 * T + 0.586198986) * V_s - (0.00155305 * T + 0.10796566)$

## ETALONNAGE DES SONDES CAPACITIVES

Deux droites sont nécessaires à l'étalonnage des sondes capacitives :

- Une première droite reliant la permittivité à la tension lue sur l'appareil :

$$\varepsilon = A.V_s + B \quad \text{avec : } V_s = \text{tension lue par l'appareil (mV)}$$

$\varepsilon$  = permittivité du sol

A et B = coefficients d'étalonnage

- Une deuxième droite reliant la teneur en eau volumique à la permittivité :

$$\theta = C.\varepsilon + D \quad \text{avec : } \theta = \text{teneur en eau volumique (cm}^3\text{/cm}^3\text{)}$$

$\varepsilon$  = permittivité du sol

C et D = coefficients d'étalonnage

La détermination de  $\varepsilon = f(V_s)$  s'effectue à partir d'éthanol pur dont la permittivité est connue et vaut 24.3 à 25°C.

D'autre part, la permittivité de l'air vaut 1 et reste à peu près constante dans la gamme de température 15 – 25°C.

L'étalonnage des 4 sondes capacitives se fait, comme pour les microtensiomètres, à l'aide de la centrale d'acquisition Campbell de type CR7. Cette centrale affichera des différences de potentiels relatives à une permittivité donnée.

Connaissant, la permittivité de l'éthanol à 25°C, il est nécessaire d'utiliser un bain thermostaté réglé à cette température.

Ainsi, pour chaque sonde, deux points seront obtenus, l'un pour  $\varepsilon = 1$  et l'autre pour  $\varepsilon = 24.3$ .

La détermination de  $\theta = f(\varepsilon)$  se fait par gravimétrie. Lors de l'installation des sondes dans la colonne, un échantillon de sol est récupéré à chaque emplacement. On mesure la permittivité du sol grâce à la droite d'étalonnage précédemment obtenue. Pour chaque échantillon de sol, on calcule la teneur en eau gravimétrique W, en faisant une pesée sèche et une pesée humide. On détermine la teneur en eau volumique  $\theta$  en multipliant W par la densité apparente du sol (masse de sol/volume total). Un premier point d'étalonnage est ainsi obtenu.

A la fin de l'expérience, on mesure la permittivité du sol, puis les sondes capacitives sont retirées et on prélève à nouveau un échantillon de sol dont on détermine W. La densité apparente ne changeant pas,  $\theta$  est connu. Le deuxième point d'étalonnage est enfin obtenu.

A partir de ces deux points, il est désormais possible de déterminer la deuxième droite d'étalonnage.

# ETALONNAGE DES SONDES CAPACITIVES (1) : permittivité - tension

Température: 25°C

	Sonde 1		Sonde 2		Sonde 3		Sonde 4	
	Permittivité	Tension (mV)						
	1	437,2	1	427,6	1	411,6	1	437,1
	1	437,2	1	427,6	1	411,6	1	437,1
	1	437,2	1	427,6	1	411,6	1	437,1
	24,3	1247	24,3	1207	24,3	1229	24,3	1228
	24,3	1247	24,3	1207	24,3	1229	24,3	1228
	24,3	1247	24,3	1207	24,3	1229	24,3	1228
Moyenne	1	437,2	1	427,6	1	411,6	1	437,1
Moyenne	24,3	1247	24,3	1207	24,3	1229	24,3	1228
Pente		0,02877254		0,029894791		0,02850502		0,02946011
Ordonnée		-11,5793529		-11,78301257		-10,7326645		-11,8770135

Sonde 1:	Permittivité = 0,02877254*V - 11,5793529
Sonde 2:	Permittivité = 0,029894791*V - 11,78301257
Sonde 3:	Permittivité = 0,02850502*V - 10,7326645
Sonde 4:	Permittivité = 0,02946011*V - 11,8770135

## ETALONNAGE DES SONDES CAPACITIVES (2) : permittivité - teneur en eau

Avant expérience

	Sonde 1		Sonde 2		Sonde 3		Sonde 4	
	Tension	Permittivité	Tension	Permittivité	Tension	Permittivité	Tension	Permittivité
	1305,648	25,98745641	1166,579	23,09162282	1158,024	22,27683278	1102,331	20,59777902
	1306,147	26,0018139	1166,055	23,07595795	1158,323	22,28535578	1103,703	20,63819829
	1305,648	25,98745641	1166,055	23,07595795	1158,822	22,29957979	1103,803	20,6411443
Moyenne	1305,814333	25,99224224	1166,229667	23,08117957	1158,389667	22,28725612	1103,279	20,6257072

Après expérience

	Sonde 1		Sonde 2		Sonde 3		Sonde 4	
	Tension	Permittivité	Tension	Permittivité	Tension	Permittivité	Tension	Permittivité
	1431,53	29,60940129	1363,106	28,96675641	1170,899	22,64383491	1164,44	22,42751699
	1431,501	29,60856688	1363,081	28,96600904	1169,876	22,61467428	1164,44	22,42751699
	1431,556	29,61014937	1363,106	28,96675641	1170,899	22,64383491	1164,44	22,42751699
Moyenne	1431,529	29,60937251	1363,097667	28,96650729	1170,558	22,6341147	1164,44	22,42751699

Gravimétrie

	Sonde 1			Sonde 2		
	Pesée H	Pesée S	W	Pesée H	Pesée S	W
Avant	32,95	30,51	0,205560236	35,49	32,87	0,209767814
Après	35,38	31,8	0,221534653	47,49	42,18	0,237477639

	Sonde 3			Sonde 4		
	Pesée H	Pesée S	W	Pesée H	Pesée S	W
	45,7	42,38	0,141156463	42,69	39,22	0,169103314
	45,73	42,15	0,160035762	44,36	40,43	0,186432638

Etalonnage:  $W = f(\text{permittivité})$

Sonde 1		Sonde 2		Sonde 3		Sonde 4	
Permittivité	W	Permittivité	W	Permittivité	W	Permittivité	W
25,99224224	0,205560236	23,08117957	0,209767814	22,28725612	0,141156463	20,6257072	0,169103314
29,60937251	0,221534653	28,96650729	0,237477639	22,6341147	0,160035762	22,42751699	0,186432638
Pente	<b>0,004416324</b>	Pente	<b>0,004708289</b>	Pente	<b>0,054429385</b>	Pente	<b>0,009617732</b>
Origine	<b>0,090770085</b>	Origine	<b>0,101094948</b>	Origine	<b>-1,07192519</b>	Origine	<b>-0,02926921</b>

Avant  
Après

Etalonnage:  $W = f(\text{tension})$

Sonde 1		Sonde 2		Sonde 3		Sonde 4	
Tension	W	Tension	W	Tension	W	Tension	W
1305,814333	0,205560236	1166,229667	0,209767814	1158,389667	0,141156463	1103,279	0,169103314
1431,529	0,221534653	1363,097667	0,237477639	1170,558	0,160035762	1164,44	0,186432638
Pente	<b>0,000127069</b>	Pente	<b>0,000140753</b>	Pente	<b>0,001551511</b>	Pente	<b>0,000283339</b>
Origine	<b>0,039631916</b>	Origine	<b>0,045617118</b>	Origine	<b>-1,65609752</b>	Origine	<b>-0,14349914</b>

Avant  
Après

## EQUATIONS D'ETALONNAGE DES SONDES CAPACITIVES

Equations d'étalonnage  $\varepsilon = f(V_s)$

Sonde capacitive 1	$\varepsilon = 0.02877254 * V_s - 11.5793529$
Sonde capacitive 2	$\varepsilon = 0.029894791 * V_s - 11.78301257$
Sonde capacitive 3	$\varepsilon = 0.02850502 * V_s - 10.7326645$
Sonde capacitive 4	$\varepsilon = 0.02946011 * V_s - 11.8770135$

Equations d'étalonnage  $\theta = f(\varepsilon)$

Sonde capacitive 1	$\theta = (0.004416324 * \varepsilon + 0.090770085) * 1.4669$
Sonde capacitive 2	$\theta = (0.004708289 * \varepsilon + 0.101094948) * 1.4669$
Sonde capacitive 3	$\theta = (0.0054429385 * \varepsilon - 1.07192519) * 1.9307$
Sonde capacitive 4	$\theta = (0.009617732 * \varepsilon - 0.02926921) * 1.9307$

# **ANNEXE 2 :**

## **Courbe de rétention et profil de densité apparente dans la colonne**

- Graphique : courbes de rétention
- Erreurs de mesure
- Comparaison modèle de Van Genuchten –  
expérience de  $h(\theta)$
  
- Profil de densité apparente dans la colonne

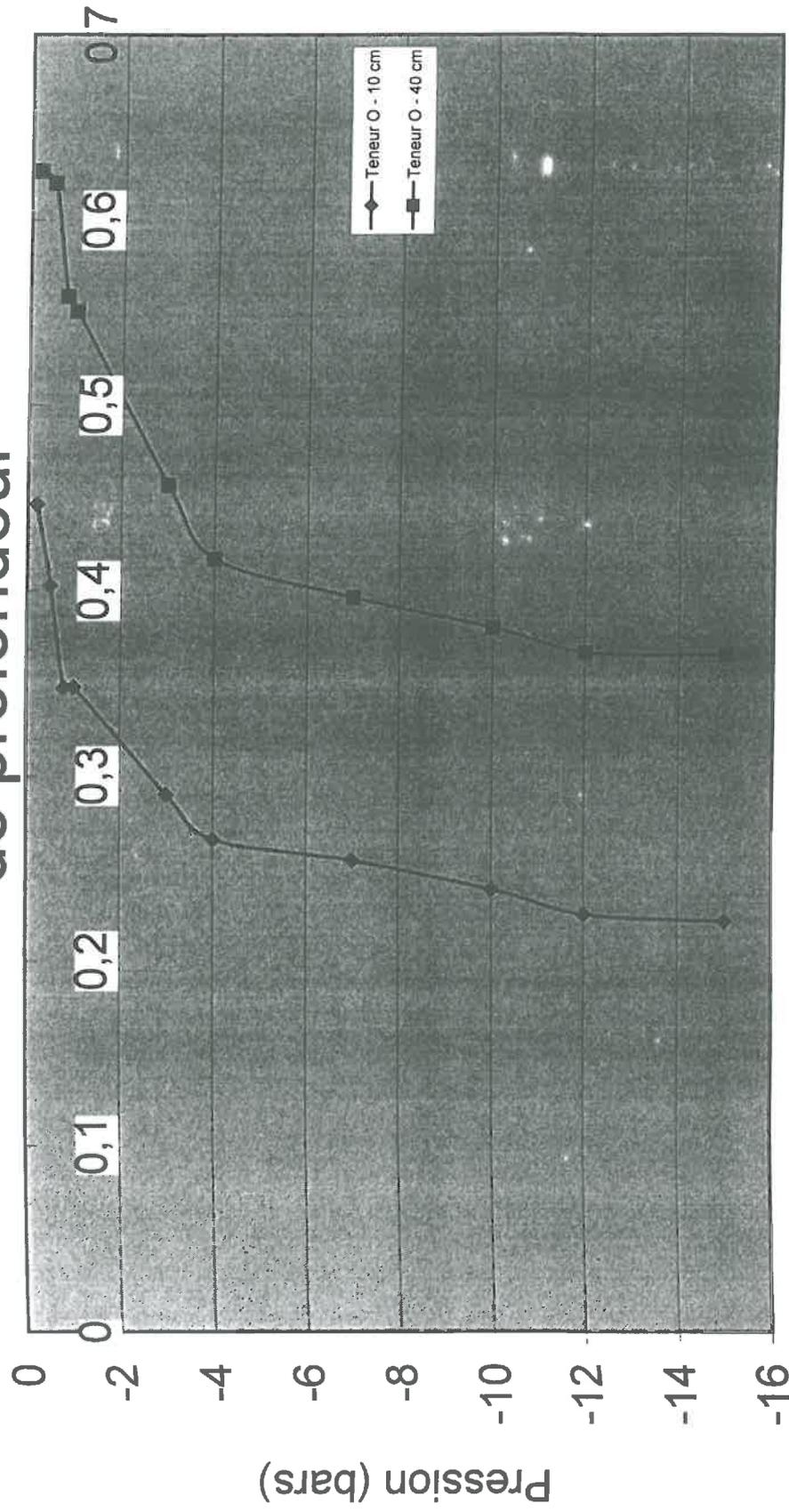
## RECAPITULATIF DES DEUX HORIZONS

Densité apparente 10 cm (g/cm<sup>3</sup>): **1,4288**

Densité apparente 40 cm (g/cm<sup>3</sup>): **1,7891**

Pression (bars)	Teneur W - 10 cm	Teneur O - 10 cm	Teneur W - 40 cm	Teneur O - 40 cm
-0,2	0,312552077	0,446574408	0,35012578	0,626410033
-0,5	0,281729213	0,402534699	0,346583642	0,620072793
-0,8	0,243470042	0,347869996	0,312316592	0,558765615
-1	0,243619704	0,348083833	0,30783776	0,550752537
-3	0,202790985	0,289747759	0,255262512	0,45669016
-4	0,185740184	0,265385575	0,2330345	0,416922024
-7	0,177808177	0,254052323	0,221456426	0,396207691
-10	0,166567016	0,237990953	0,212318305	0,37985868
-12	0,157196805	0,224602795	0,204918524	0,366619731
-15	0,154642972	0,220953878	0,204355119	0,365611743

# Courbes de rétention $h(O)$ - 10 et 40 cm de profondeur



Teneur en eau volumique O

# ERREURS DE MESURE

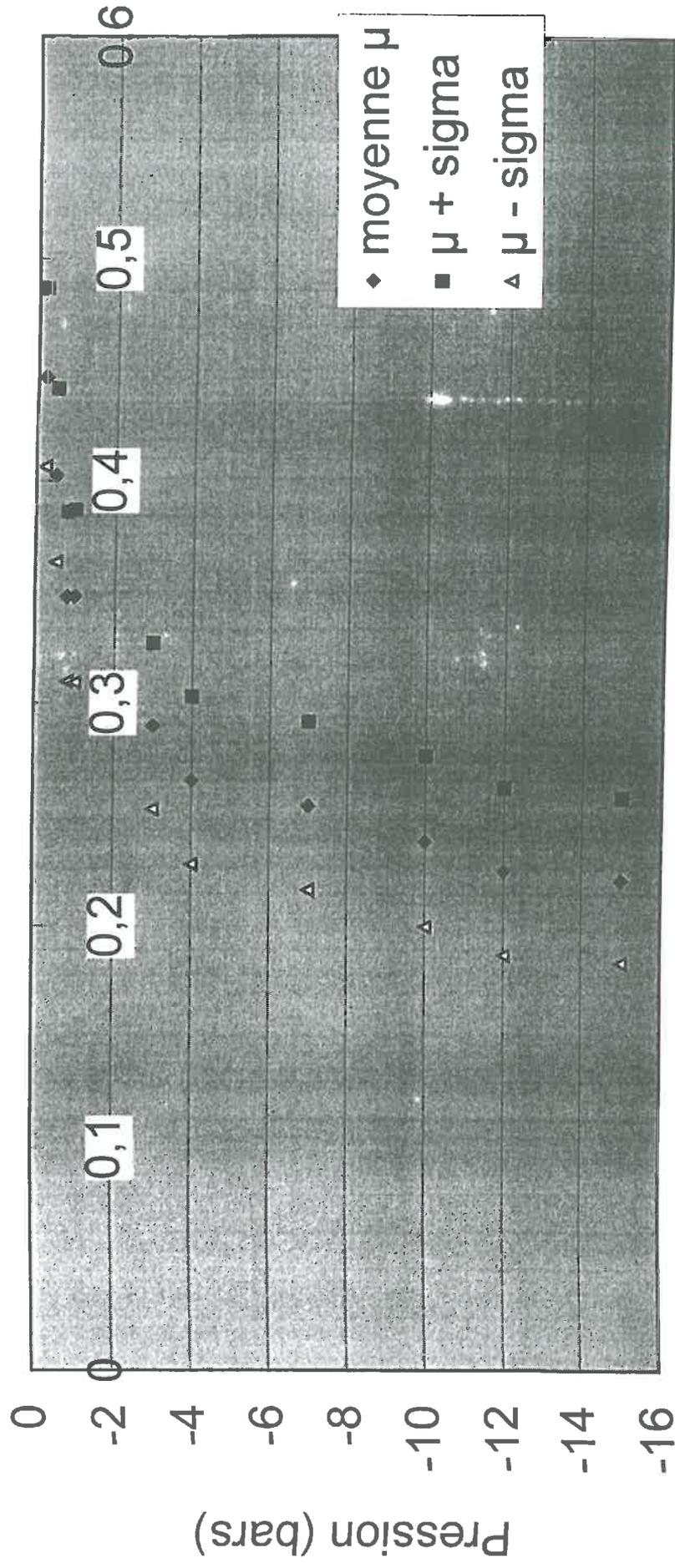
Pression (bars)	Teneur W - 10 cm	Ecart-type	Incertitude O - 10 cm	Teneur W - 40 cm	Ecart-type	Incertitude O - 40 cm
-0,2	0,312552077	0,010998132	0,040245877	0,35012578	0,013879892	0,068336351
-0,5	0,281729213	0,008132528	0,039099559	0,346583642	0,003576131	0,064716072
-0,8	0,243470042	0,006154154	0,03830674	0,312316592	0,005967479	0,065340386
-1	0,243619704	0,00833734	0,038839528	0,30783776	0,010159944	0,066604258
-3	0,202790985	0,002019269	0,037217877	0,255262512	0,005668888	0,064921145
-4	0,185740184	0,004667308	0,037675294	0,2330345	0,004205041	0,064456563
-7	0,177808177	0,005513234	0,037788686	0,221456426	0,004154549	0,064396695
-10	0,166567016	0,009534911	0,038396589	0,212318305	0,003853993	0,064294917
-12	0,157196805	0,006053784	0,037760023	0,204918524	0,005047129	0,064510894
-15	0,154642972	0,002793957	0,037240454	0,204355119	0,002816548	0,064052219

10 cm

10 cm				40 cm			
$\mu + \sigma$	$\mu - \sigma$	moyenne $\mu$	$\mu + \sigma$	$\mu - \sigma$	moyenne $\mu$	$\mu + \sigma$	moyenne $\mu$
0,486820285	0,406328531	0,446574408	0,694746384	0,558073682	0,626410033	0,558073682	0,626410033
0,441634257	0,36343514	0,402534699	0,684788865	0,555356721	0,620072793	0,555356721	0,620072793
0,386176736	0,309563256	0,347869996	0,624106001	0,493425229	0,558765615	0,493425229	0,558765615
0,386923361	0,309244305	0,348083833	0,617356795	0,484148279	0,550752537	0,484148279	0,550752537
0,326965636	0,252529882	0,289747759	0,521611305	0,391769015	0,45669016	0,391769015	0,45669016
0,303060869	0,22771028	0,265385575	0,481378587	0,352465461	0,416922024	0,352465461	0,416922024
0,291841009	0,216263637	0,254052323	0,460604386	0,331810996	0,396207691	0,331810996	0,396207691
0,276387543	0,199594364	0,237990953	0,444153597	0,315563764	0,37985868	0,315563764	0,37985868
0,262362818	0,186842772	0,224602795	0,431130624	0,302108837	0,366619731	0,302108837	0,366619731
0,258194332	0,183713425	0,220953878	0,429663962	0,301559524	0,365611743	0,301559524	0,365611743

Erreur densité  
 10 cm 0,02509 g/cm3  
 40 cm 0,03288 g/cm3  
 Erreur longue 0,05 cm  
 Erreur masse 0,1 g

# Courbe de rétention 10 cm de profondeur



Teneur en eau volumique

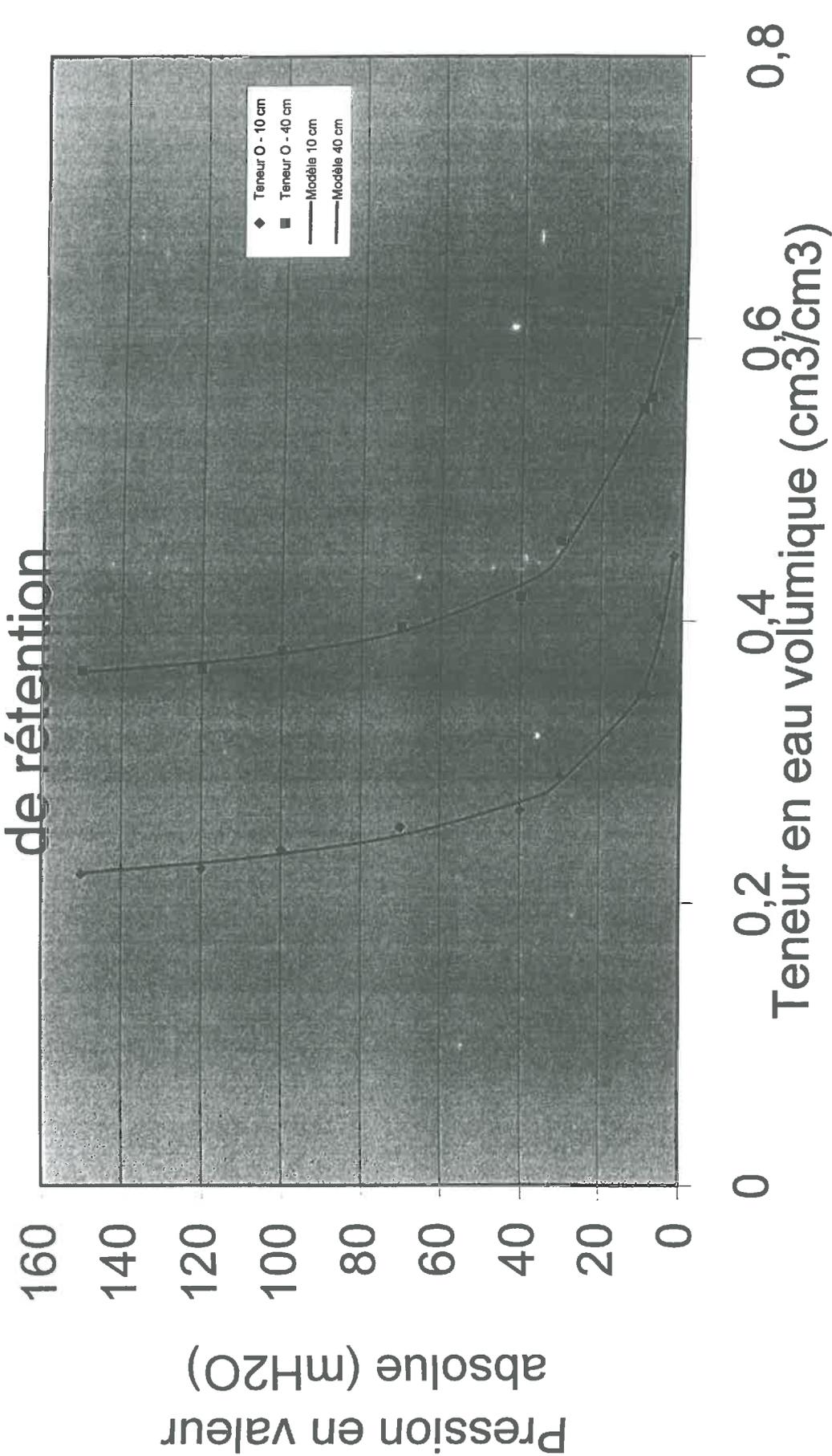


## COMPARAISON MODELE - EXPERIENCE

(modèle de Van Genuchten)

Pression (mH2O)	Teneur O - 10 cm	Teneur O - 40 cm	Modèle 10 cm	Modèle 40 cm
2	0,446574408	0,626410033	0,448271635	0,632308428
5	0,402534699	0,620072793	0,391589183	0,603515393
8	0,347869996	0,558765615	0,360780513	0,571233805
10	0,348083833	0,550752537	0,346595804	0,551552138
30	0,289747759	0,45669016	0,285005148	0,447174891
40	0,265385575	0,416922024	0,271450591	0,42535728
70	0,254052323	0,396207691	0,248029385	0,392587144
100	0,237990953	0,37985868	0,234975172	0,37745859
120	0,224602795	0,366619731	0,228817764	0,371129979
150	0,220953878	0,365611743	0,221725388	0,364475723

# Confrontation modèle-expérience des courbes de rétention

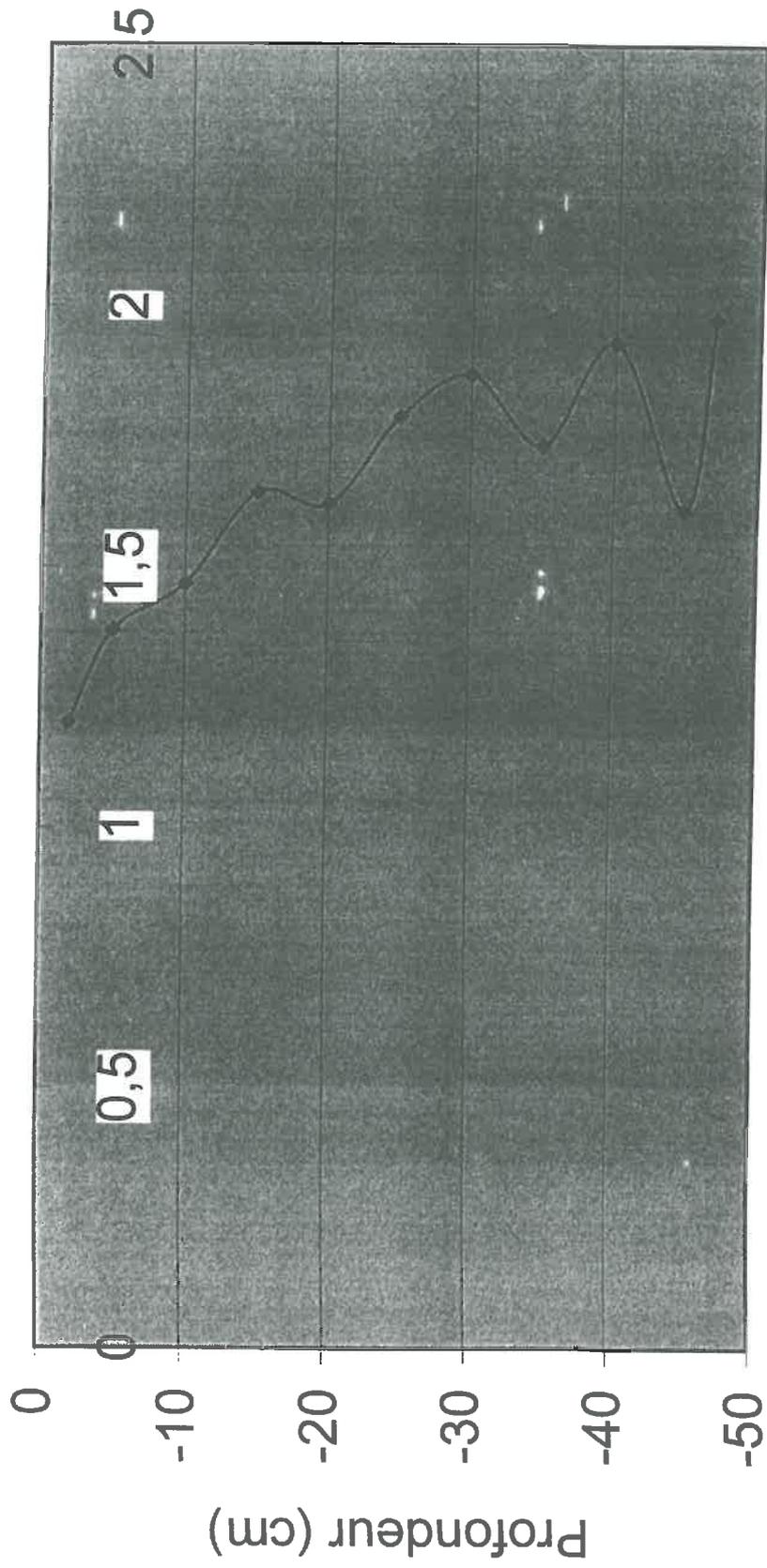


## DENSITE APPARENTE DU SOL BRUN NANCY

Horizon	Masse sèche (g)	Tare (g)	Volume humide (cm3)	Densité apparente (g/cm3)
0 - 2 cm	1575,4	22,3	1293,8	1,200417375
2 - 5 cm	2718,9	44,4	1940,8	1,378039984
5 - 10 cm	4833,1	88,3	3234,6	1,46688926
10 - 15 cm	5403,6	87,7	3234,6	1,643448958
15 - 20 cm	5331,1	87,8	3234,6	1,621004143
20 - 25 cm	5874,3	88,4	3234,6	1,78875286
25 - 30 cm	6131,5	87,3	3234,6	1,868608174
30 - 35 cm	5691,9	88,1	3234,6	1,732455327
35 - 40 cm	6334,4	89,2	3234,6	1,930748779
40 - 45 cm	5289,6	89,2	3234,6	1,607741297
45 - 47 cm	2624,3	66,9	1293,8	1,976657907

Densité à 10 cm: 1,46688926  
Densité à 40 cm: 1,930748779

# Densité apparente du sol brun en fonction de la profondeur



Densité apparente (g/cm<sup>3</sup>)

## ERREUR DE MESURE SUR LA DENSITE APPARENTE

Horizon	Masse sèche (g)	Tare (g)	Volume humide (cm <sup>3</sup> )	incertitude volume (cm <sup>3</sup> )	incertitude densité (g/cm <sup>3</sup> )
0 - 2 cm	1575,4	22,3	1293,8	81,659625	0,076930841
2 - 5 cm	2718,9	44,4	1940,8	90,608625	0,065455058
5 - 10 cm	4833,1	88,3	3234,6	108,506625	0,050154356
10 - 15 cm	5403,6	87,7	3234,6	108,506625	0,056070936
15 - 20 cm	5331,1	87,8	3234,6	108,506625	0,055319048
20 - 25 cm	5874,3	88,4	3234,6	108,506625	0,060952503
25 - 30 cm	6131,5	87,3	3234,6	108,506625	0,063619891
30 - 35 cm	5691,9	88,1	3234,6	108,506625	0,059060857
35 - 40 cm	6334,4	89,2	3234,6	108,506625	0,06572414
40 - 45 cm	5289,6	89,2	3234,6	108,506625	0,054888657
45 - 47 cm	2624,3	66,9	1293,8	81,659625	0,12809987
moyenne					0,066934196
ecart-type					0,021524775

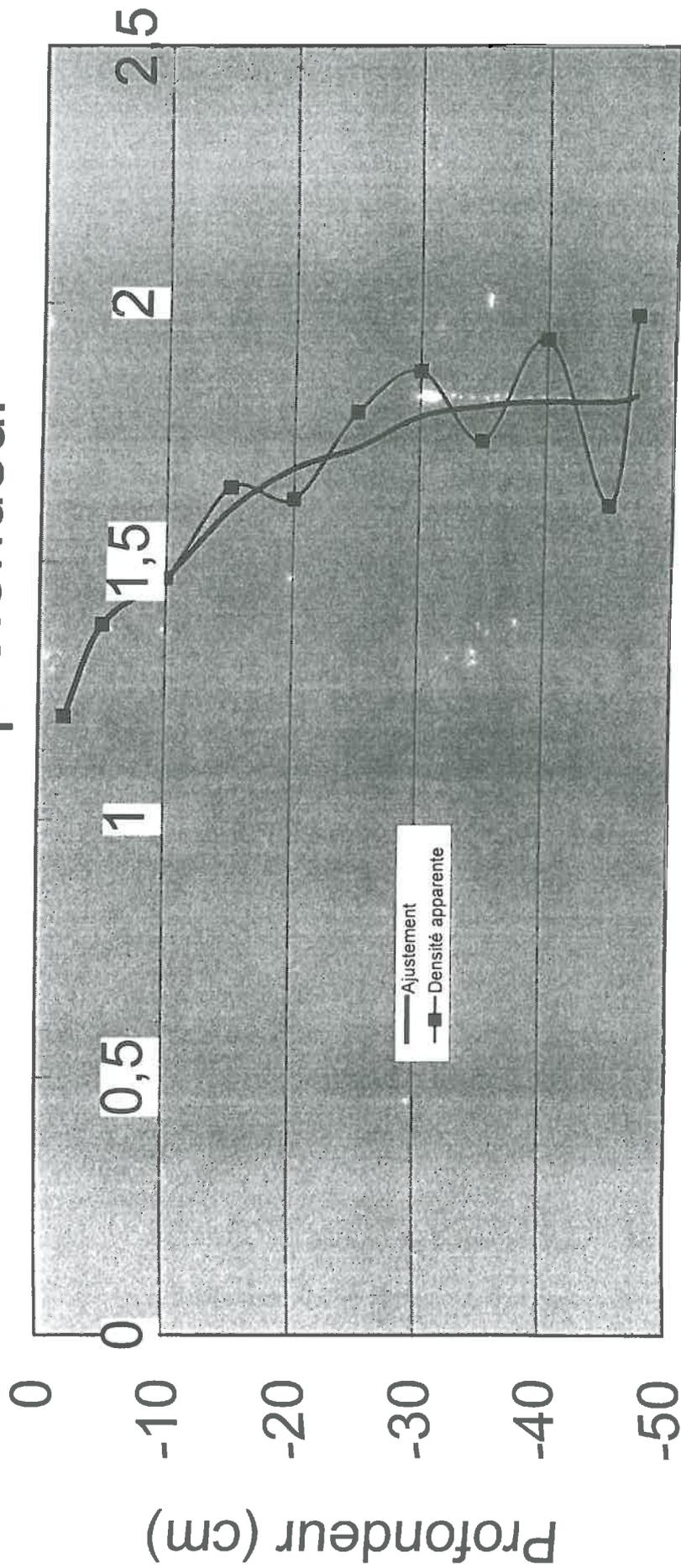
## AJUSTEMENT DE LA COURBE DE DENSITE

Profondeur (cm)	Ajustement	Densité apparente
-2	1,200417	1,200417375
-5	1,378040	1,378039984
-10	1,466889	1,46688926
-15	1,600123	1,643448958
-20	1,681458	1,621004143
-25	1,720125	1,78875286
-30	1,780124	1,868608174
-35	1,810547	1,732455327
-40	1,816478	1,930748779
-45	1,816541	1,607741297
-47	1,820214	1,976657907

Densité ajustée à -10 cm : 1,429 g/cm<sup>3</sup>

Densité ajustée à -40 cm : 1,789 g/cm<sup>3</sup>

# Densité apparente du sol brun en fonction de la profondeur



Densité apparente (g/cm<sup>3</sup>)

# **ANNEXE 3 :**

## **Expérience sur le sol brun de Nancy le 09/03/1999**

- Déroulement de l'expérience
- Programme d'acquisition de données Campbell
  
- Hydrogramme :
  - \* Données sur le flux en fonction du temps
  - \* Graphe de l'hydrogramme  $q = f(t)$

**Déroulement de l'expérience sur  
la colonne de sol brun de Nancy**

**Date : 09-mars-99**

**Démarrage de l'expérience : 10h13**

**Arrêt de microtensiomètres entre 10h45 et 10h48**

**Début de la pluie : 10h53**

**Débit : 32,4 mm/h**

**Fin de la pluie : 13h02**

**Durée des précipitations : 2h09**

**Fin de l'expérience : 14h46**

PROGRAMME D'ACQUISITION DES DONNEES - CENTRALE CAMPBELL CR7 EXPERIENCE COLONNE DE SOL BRUN - NANCY
---

;(CR7)

;

\*Table 1 Program

01: 10.0 Execution Interval (seconds)

1: Volt (Diff) (P2)

1: 6 Reps  
 2: 7 ñ 1500 mV Slow Range  
 3: 2 In Card  
 4: 1 DIFF Channel  
 5: 1 Loc [ CAPA#1 ]  
 6: 1.0 Mult  
 7: 0.0 Offset

2: 3 Wire Half Bridge (P7)

1: 2 Reps  
 2: 4 ñ 50 mV Slow Range  
 3: 1 In Card  
 4: 25 SE Channel  
 5: 2 Ex Card  
 6: 6 Ex Channel  
 7: 1 Meas/Ex  
 8: 4300 mV Excitation  
 9: 7 Loc [ RR0#i ]  
 10: 100 Mult  
 11: 0.0 Offset

3: Temperature RTD (P16)

1: 2 Reps  
 2: 7 R/RO Loc [ RR0#i ]  
 3: 9 Loc [ TEMP#i ]  
 4: 1.0 Mult  
 5: 0.0 Offset

4: Battery Voltage (P10)

1: 11 Loc [ BATTERIE ]

5: Volt (Diff) (P2)

1: 12 Reps  
 2: 4 ñ 50 mV Slow Range  
 3: 1 In Card  
 4: 1 DIFF Channel  
 5: 12 Loc [ TENSIOi#1 ]  
 6: 1.0 Mult  
 7: 0.0 Offset

6: If time is (P92)

1: 0 Minutes into a  
 2: 2 Minute Interval  
 3: 10 Set Output Flag High

7: Real Time (P77)

1: 110 Day,Hour/Minute

```

8: Sample (P70)
  1: 12      Reps
  2: 12      Loc [ TENSIOi#1 ]

9: Sample (P70)
  1: 6       Reps
  2: 1       Loc [ CAPA#1   ]

10: Sample (P70)
  1: 2       Reps
  2: 9       Loc [ TEMP#i   ]

```

```

*Table 2 Program
  02: 0.0     Execution Interval (seconds)

```

```

*Table 3 Subroutines

```

```

End Program

```

```

-Input Locations-
1 CAPA#1      4 1 2
2 CAPA#2      8 1 2
3 CAPA#3      8 1 2
4 CAPA#4      8 1 2
5 CAPA#5      8 1 1
6 CAPA#6     16 1 2
7 RRO#i       4 0 2
8 RRO#j      16 0 2
9 TEMP#i      4 2 1
10 TEMP#j     16 2 1
11 BATTERIE   0 1 1
12 TENSIOi#1  4 2 1
13 TENSIOi#2  8 2 1
14 TENSIOi#3  8 2 1
15 TENSIOi#4  8 1 1
16 TENSIOi#5  8 1 1
17 TENSIOi#6  8 1 1
18 TENSIOj#1  8 1 1
19 TENSIOj#2  8 1 1
20 TENSIOj#3  8 1 1
21 TENSIOj#4  8 1 1
22 TENSIOj#5  8 1 1
23 TENSIOj#6 16 1 1
24 _____ 0 0 0
25 _____ 0 0 0
26 _____ 0 0 0
27 _____ 0 0 0
28 _____ 0 0 0
29 _____ 0 0 0
30 _____ 0 0 0
31 _____ 0 0 0
32 _____ 0 0 0
-Program Security-
0
0000
0000

```

# HYDROGRAMME DU SOL BRUN

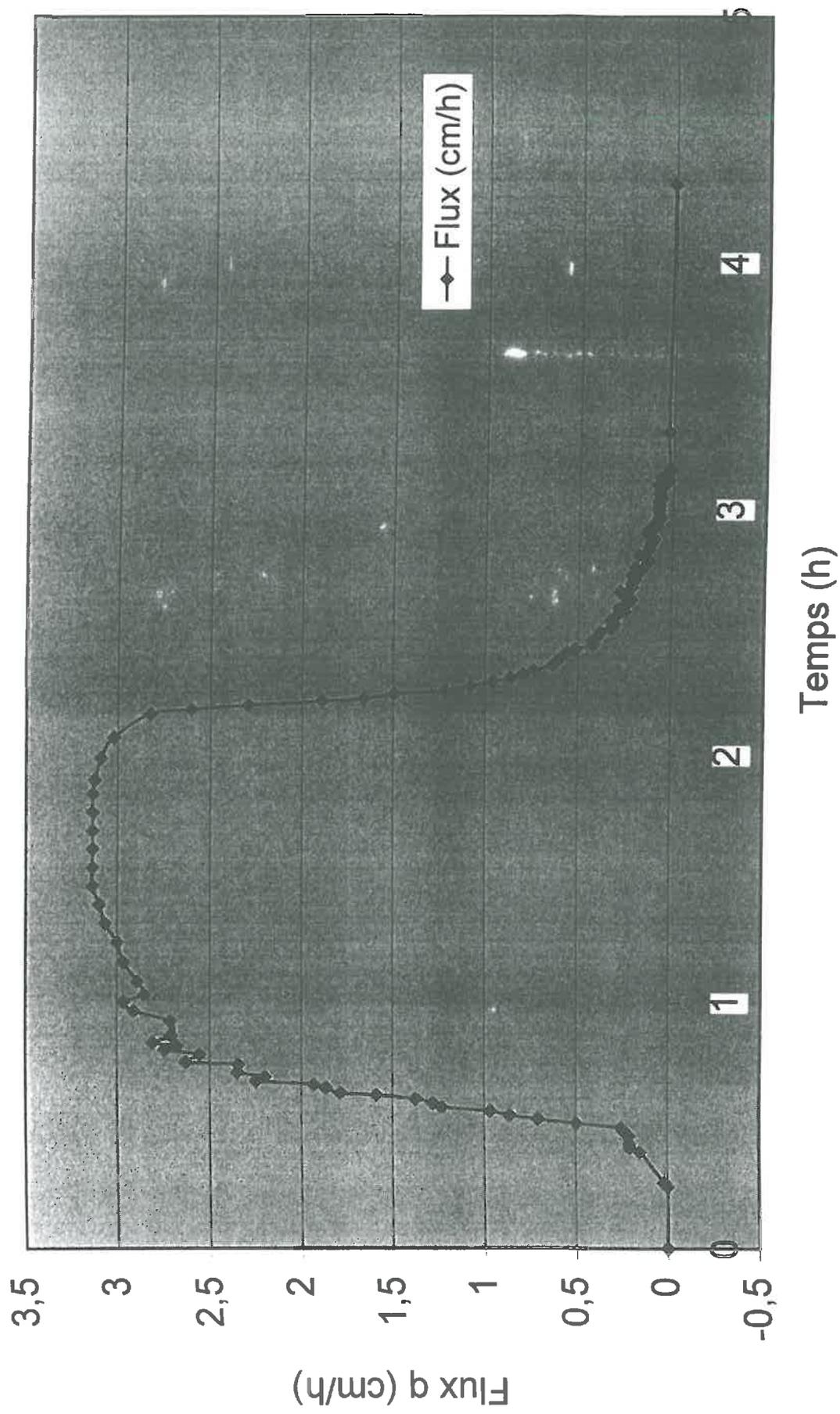
t = 0: 11h14mn30s

Temps (min)	Temps (h)	Volume percolé (mL)	Débit (cm <sup>3</sup> /h)	Flux (cm/h)
0	0	0	0	0
1	0,016666667	0,2	12	0,018808777
2	0,033333333	1,6	96	0,150470219
3	0,05	2,2	132	0,206896552
4	0,066666667	2,2	132	0,206896552
6	0,1	4,5	135	0,211598746
7	0,116666667	2,5	150	0,235109718
8	0,133333333	2,7	162	0,253918495
9	0,15	5,3	318	0,498432602
10	0,166666667	7,6	456	0,714733542
11	0,183333333	9,2	552	0,865203762
12	0,2	10,3	618	0,968652038
13	0,216666667	13,1	786	1,231974922
14	0,233333333	13,6	816	1,278996865
15	0,25	14,6	876	1,373040752
16	0,266666667	16,9	1014	1,589341693
16,5	0,275	9,5	1140	1,786833856
17,75	0,295833333	24,8	1190,4	1,865830721
18,5	0,308333333	15,4	1232	1,931034483
19,5	0,325	23,9	1434	2,247648903
20,5	0,341666667	23,4	1404	2,200626959
21,5	0,358333333	25	1500	2,351097179
22	0,366666667			
23,5	0,391666667	37,4	1496	2,344827586
24	0,4	14	1680	2,63322884
26	0,433333333	54,4	1632	2,55799373
27	0,45	29,2	1752	2,746081505
28	0,466666667	28,5	1710	2,680250784
28,8	0,48	23,9	1792,5	2,809561129
30,5	0,508333333	49	1729,411765	2,710676747
34	0,566666667	101	1731,428571	2,713837886
36,5	0,608333333	77,4	1857,6	2,911598746
38,8	0,646666667	72,6	1893,913043	2,968515742
40,5	0,675	51,6	1821,176471	2,854508575
43,7	0,728333333	98,4	1845	2,89184953
48,45	0,8075	150	1894,736842	2,969806963
53,15	0,885833333	150	1914,893617	3,001400654
57,75	0,9625	150	1956,521739	3,066648494
62,3	1,038333333	150	1978,021978	3,100347928
66,8	1,113333333	150	2000	3,134796238
71,3	1,188333333	150	2000	3,134796238
75,8	1,263333333	150	2000	3,134796238
80,3	1,338333333	150	2000	3,134796238
84,8	1,413333333	150	2000	3,134796238
89,3	1,488333333	150	2000	3,134796238
93,7	1,561666667			
98,05	1,634166667			

103,05	1,7175	150	1800	2,821316614
106,8	1,78			
107,8	1,796666667			
108,8	1,813333333	29	1740	2,727272727
109,8	1,83	27,7	1662	2,605015674
110,8	1,846666667	24,4	1464	2,294670846
111,8	1,863333333	20,1	1206	1,890282132
112,4	1,873333333	10,6	1060	1,661442006
113,4	1,89	15,9	954	1,495297806
114,4	1,906666667	13	780	1,222570533
115,4	1,923333333	11,5	690	1,081504702
116,4	1,94	10,2	612	0,959247649
117,4	1,956666667	9,2	552	0,865203762
118,4	1,973333333	8,5	510	0,799373041
119,4	1,99	7,9	474	0,742946708
120,4	2,006666667	6,8	408	0,639498433
121,4	2,023333333	6,6	396	0,620689655
122,4	2,04	6,3	378	0,592476489
123,4	2,056666667	6	360	0,564263323
124,4	2,073333333	5,5	330	0,517241379
125,4	2,09	4,5	270	0,423197492
126,4	2,106666667	4,5	270	0,423197492
127,4	2,123333333	4,3	258	0,404388715
128,4	2,14	4,1	246	0,385579937
129,4	2,156666667	3,5	210	0,329153605
130,4	2,173333333	3,3	198	0,310344828
131,4	2,19	3,5	210	0,329153605
132,4	2,206666667	3,2	192	0,300940439
133,4	2,223333333	2,7	162	0,253918495
134,4	2,24	3	180	0,282131661
135,4	2,256666667	2,6	156	0,244514107
136,4	2,273333333	2,3	138	0,21630094
137,25	2,2875	2,3	162,3529412	0,254471695
138,4	2,306666667	3,4	177,3913043	0,278042797
139,4	2,323333333	2,3	138	0,21630094
140,4	2,34	2,3	138	0,21630094
141,4	2,356666667	2,1	126	0,197492163
142,4	2,373333333	2,3	138	0,21630094
143,4	2,39	1,8	108	0,169278997
144,4	2,406666667	2,1	126	0,197492163
145,4	2,423333333	1,4	84	0,131661442
146,4	2,44	1,4	84	0,131661442
147,4	2,456666667	1,9	114	0,178683386
148,4	2,473333333	1,4	84	0,131661442
149,4	2,49	1,3	78	0,122257053
150,4	2,506666667	1,2	72	0,112852665
151,4	2,523333333	1,1	66	0,103448276
152,4	2,54	1,4	84	0,131661442
153,4	2,556666667	1,4	84	0,131661442
154,4	2,573333333	0,9	54	0,084639498
155,4	2,59	1	60	0,094043887
156,4	2,606666667	0,7	42	0,065830721
157,4	2,623333333	0,8	48	0,07523511

158,4	2,64	0,8	48	0,07523511
159,4	2,656666667	0,8	48	0,07523511
160,4	2,673333333	0,8	48	0,07523511
161,4	2,69	0,7	42	0,065830721
162,4	2,706666667	0,8	48	0,07523511
163,4	2,723333333	0,7	42	0,065830721
164,4	2,74	0,9	54	0,084639498
165,4	2,756666667	0,3	18	0,028213166
166,4	2,773333333	0,7	42	0,065830721
167,4	2,79	0,3	18	0,028213166
168,4	2,806666667	0,2	12	0,018808777
177,4	2,956666667	2,7	18	0,028213166
237,4	3,956666667	5,3	5,3	0,00830721

# Hydrogramme du sol brun

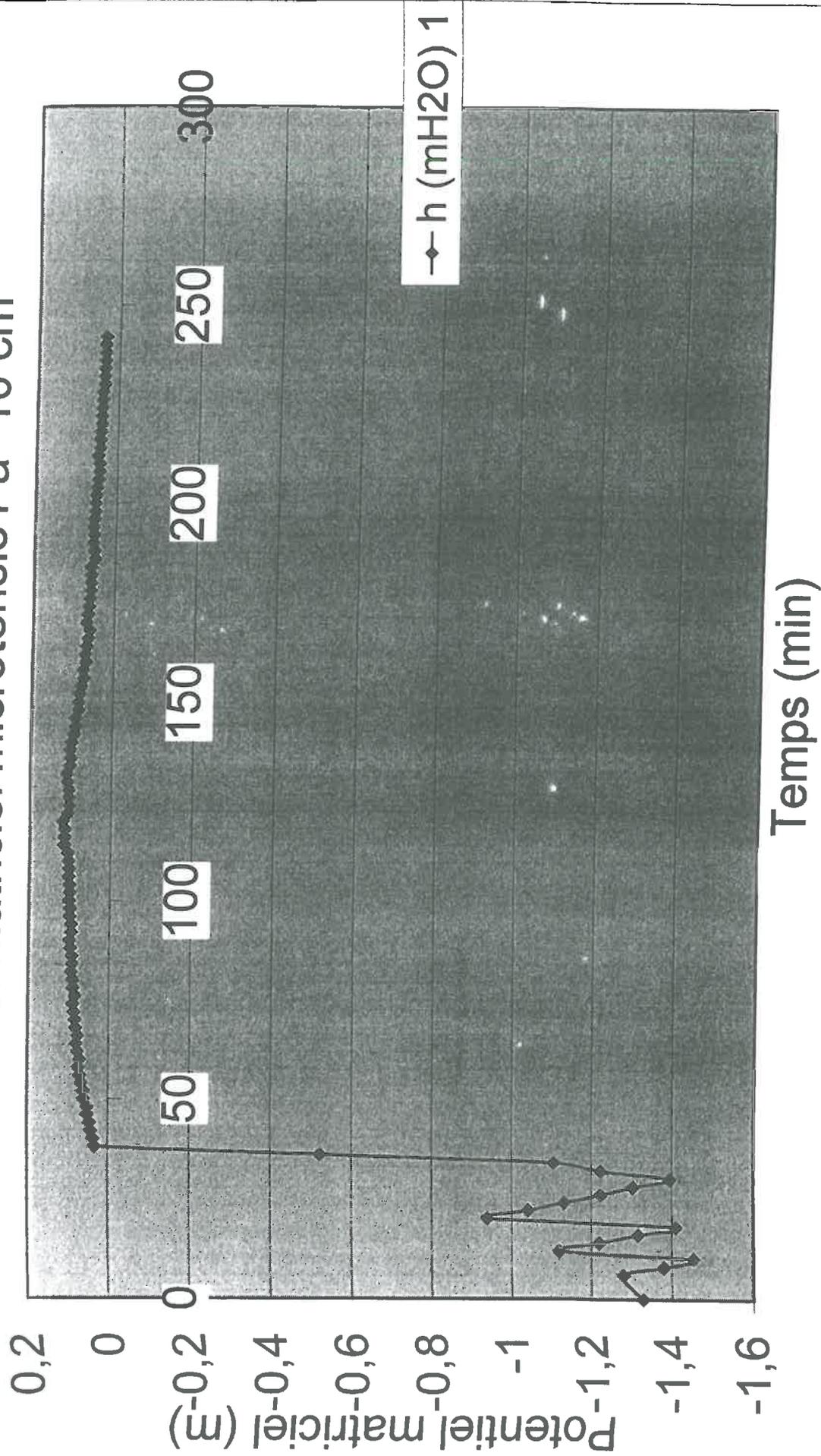


# **ANNEXE 4 :**

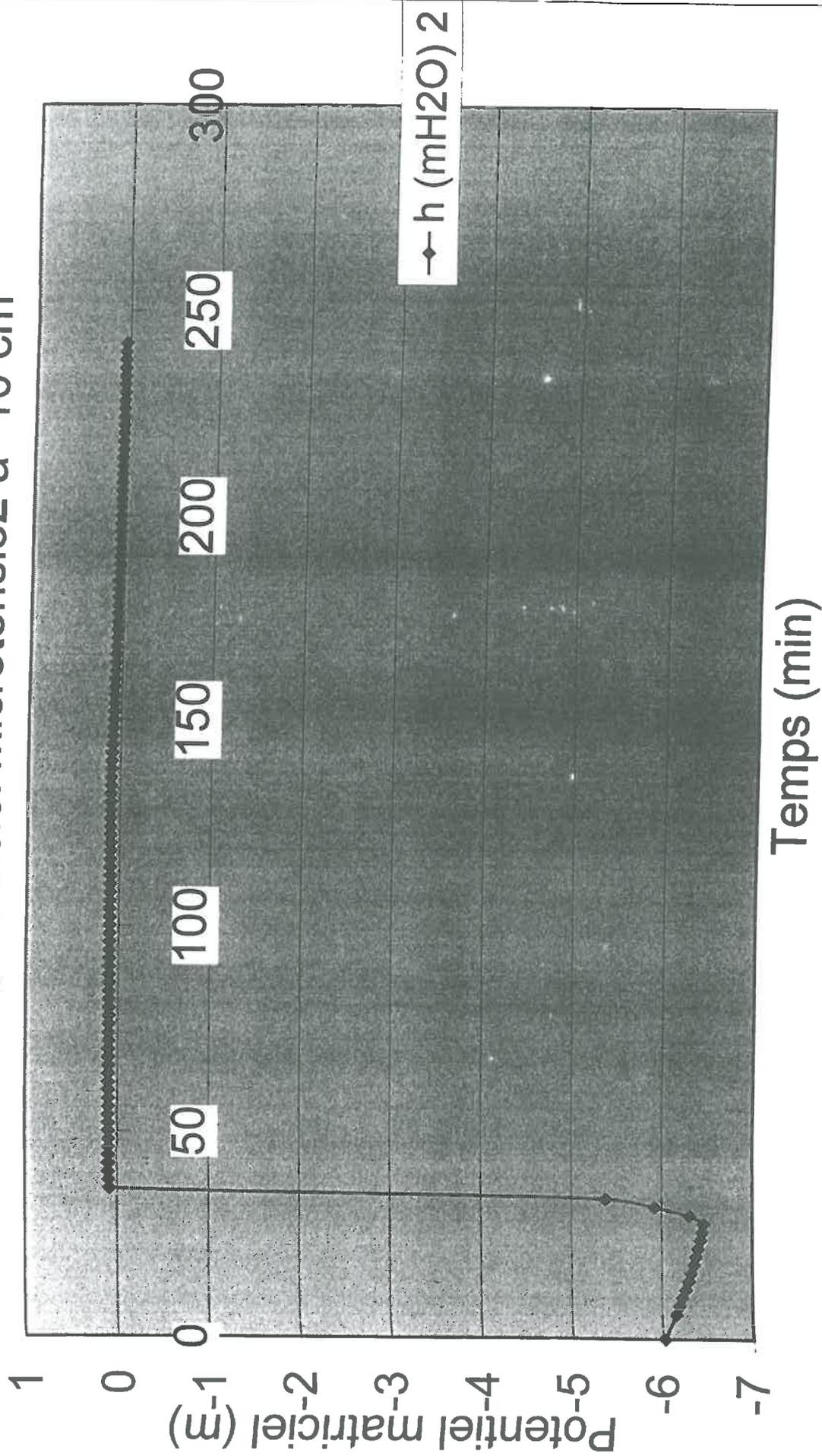
## **Potentiels matriciels**

- Suivi des potentiels matriciels à 10 cm de profondeur
- Suivi des potentiels matriciels à 40 cm de profondeur

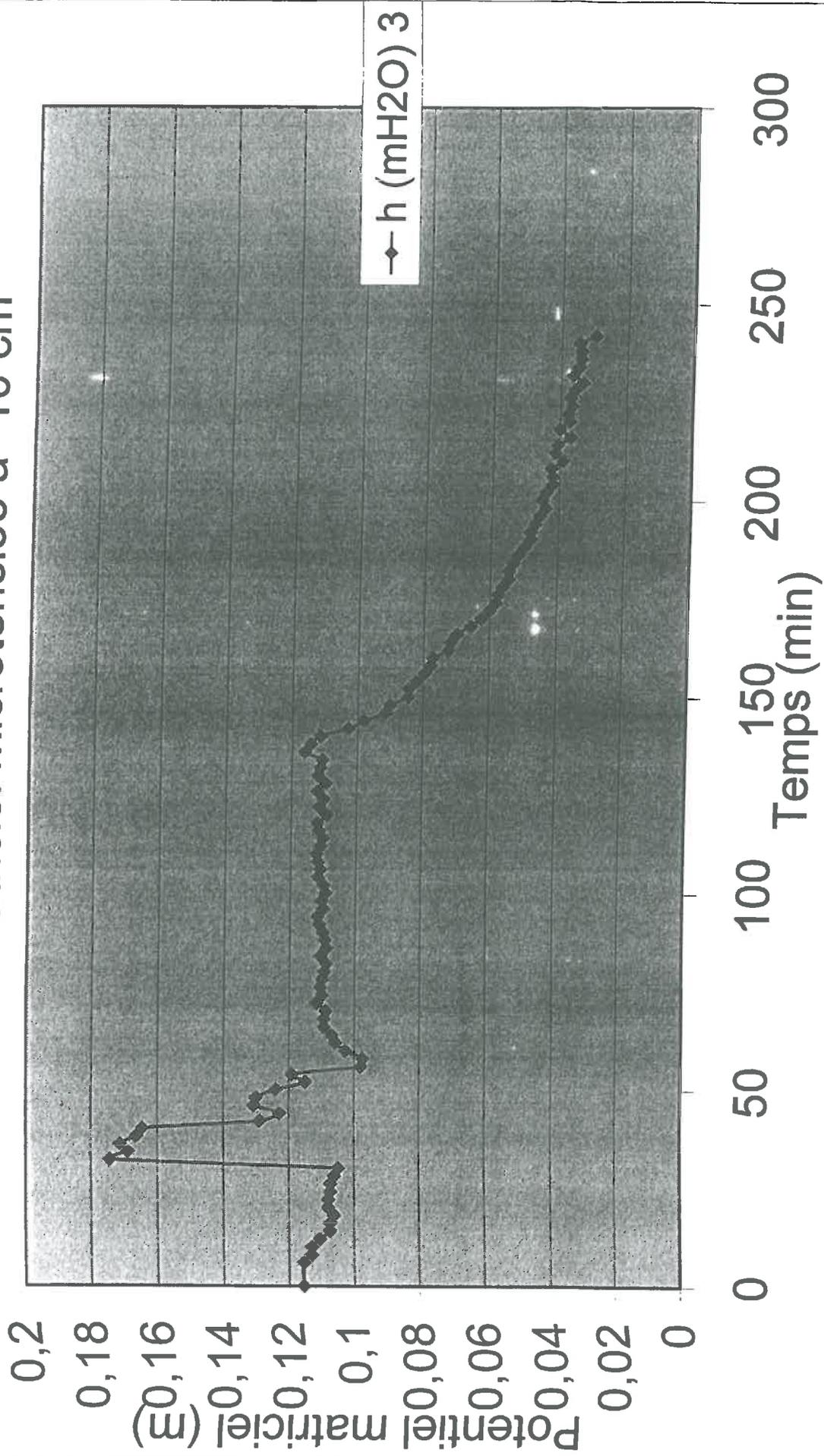
# Potentiel matriciel microtensio1 à -10 cm



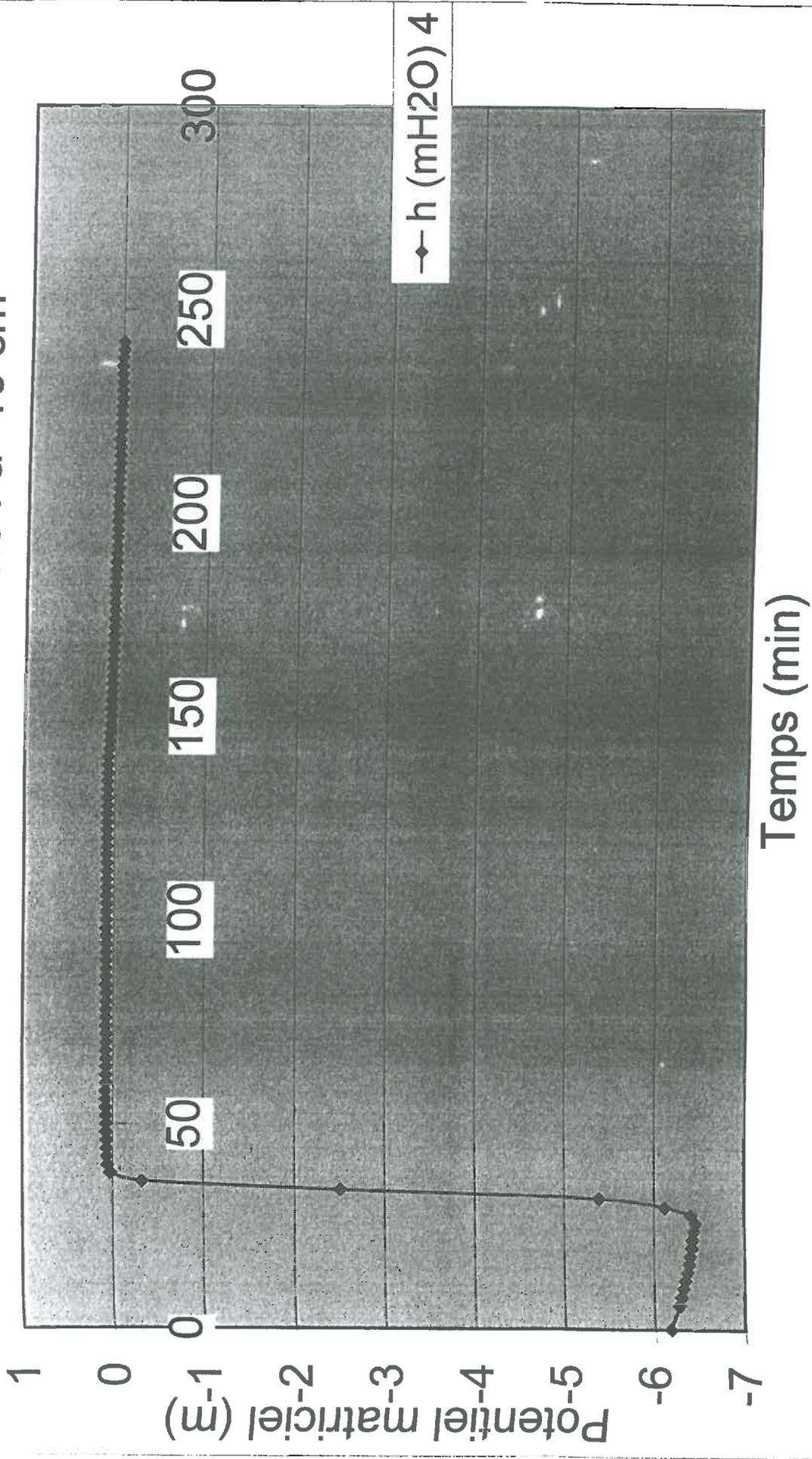
# Potentiel matriciel microtensio2 à -10 cm



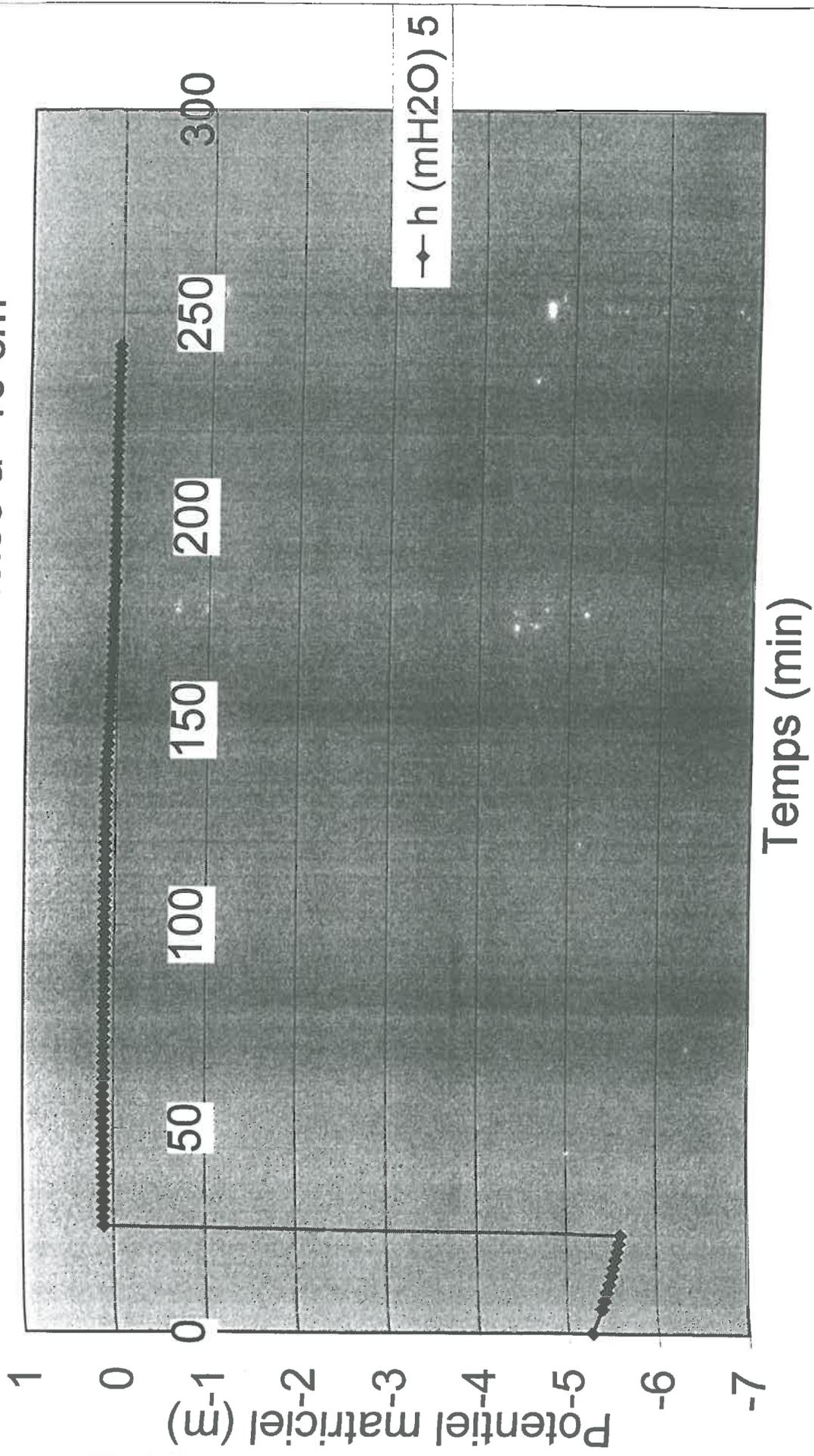
# Potentiel matriciel microtensio3 à -10 cm



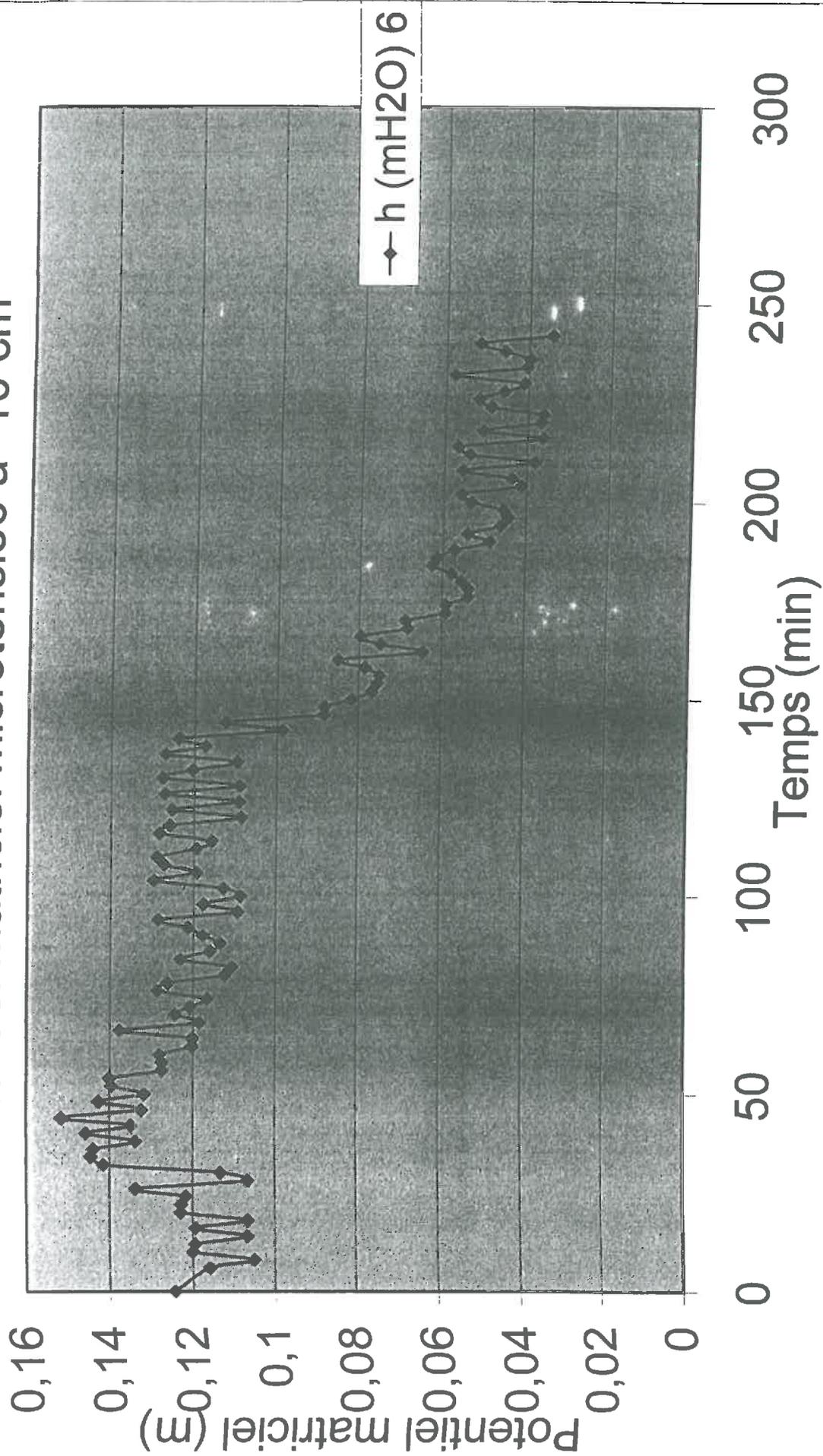
# Potentiel matriciel microtensio4 à -10 cm



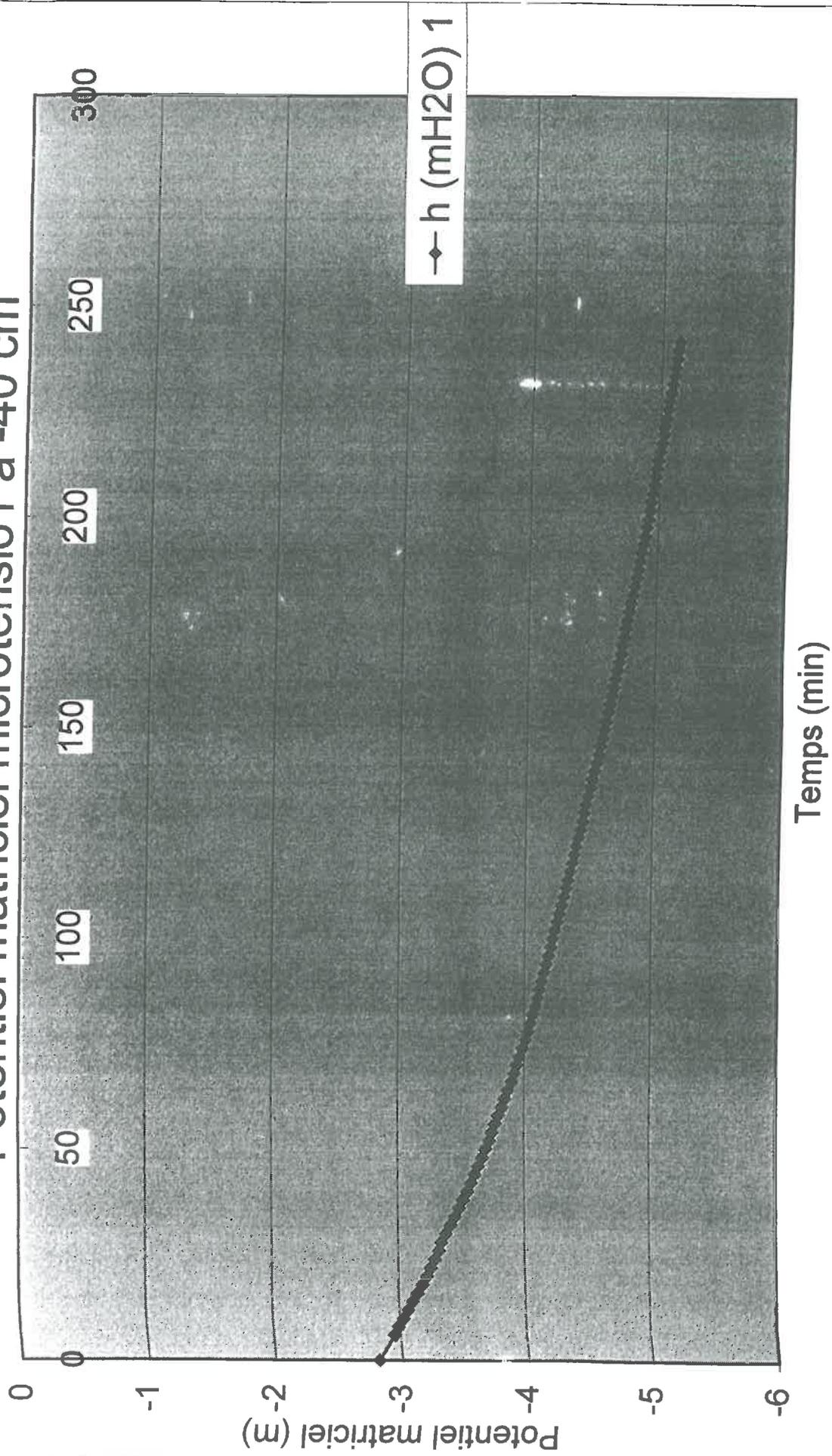
# Potentiel matriciel microtensio5 à -10 cm



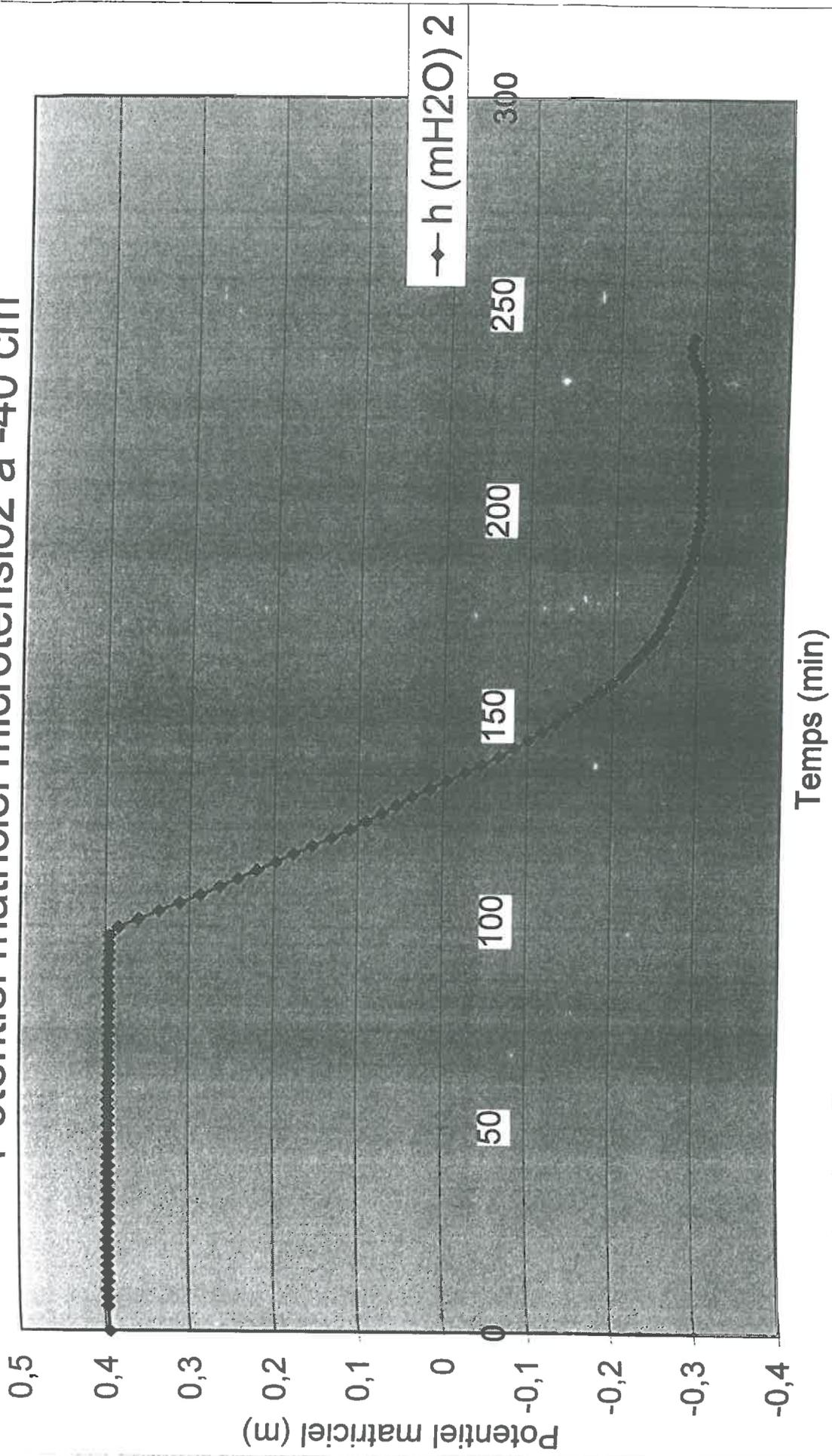
# Potentiel matriciel microtensio6 à -10 cm



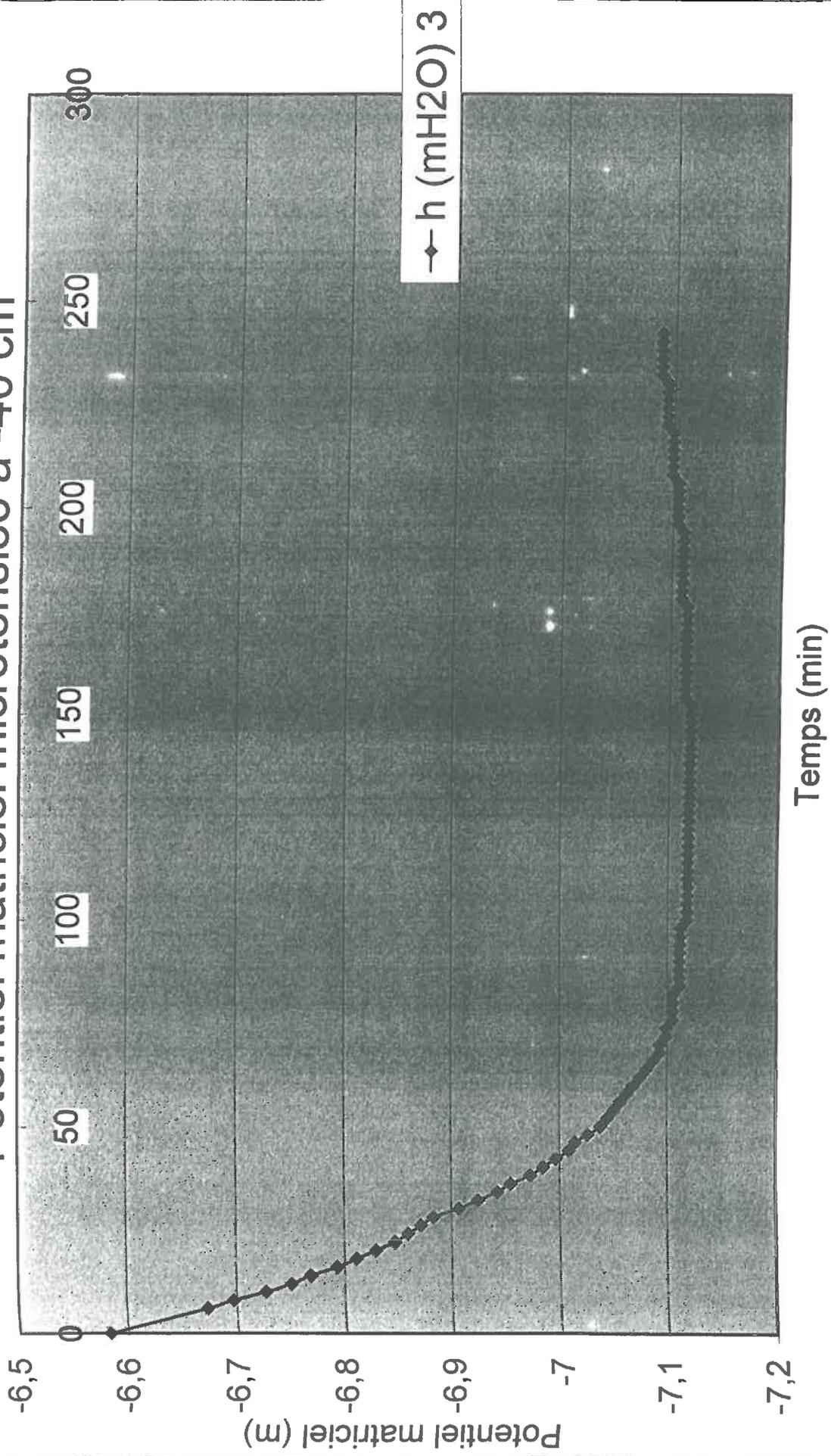
# Potentiel matriciel microtensio1 à -40 cm



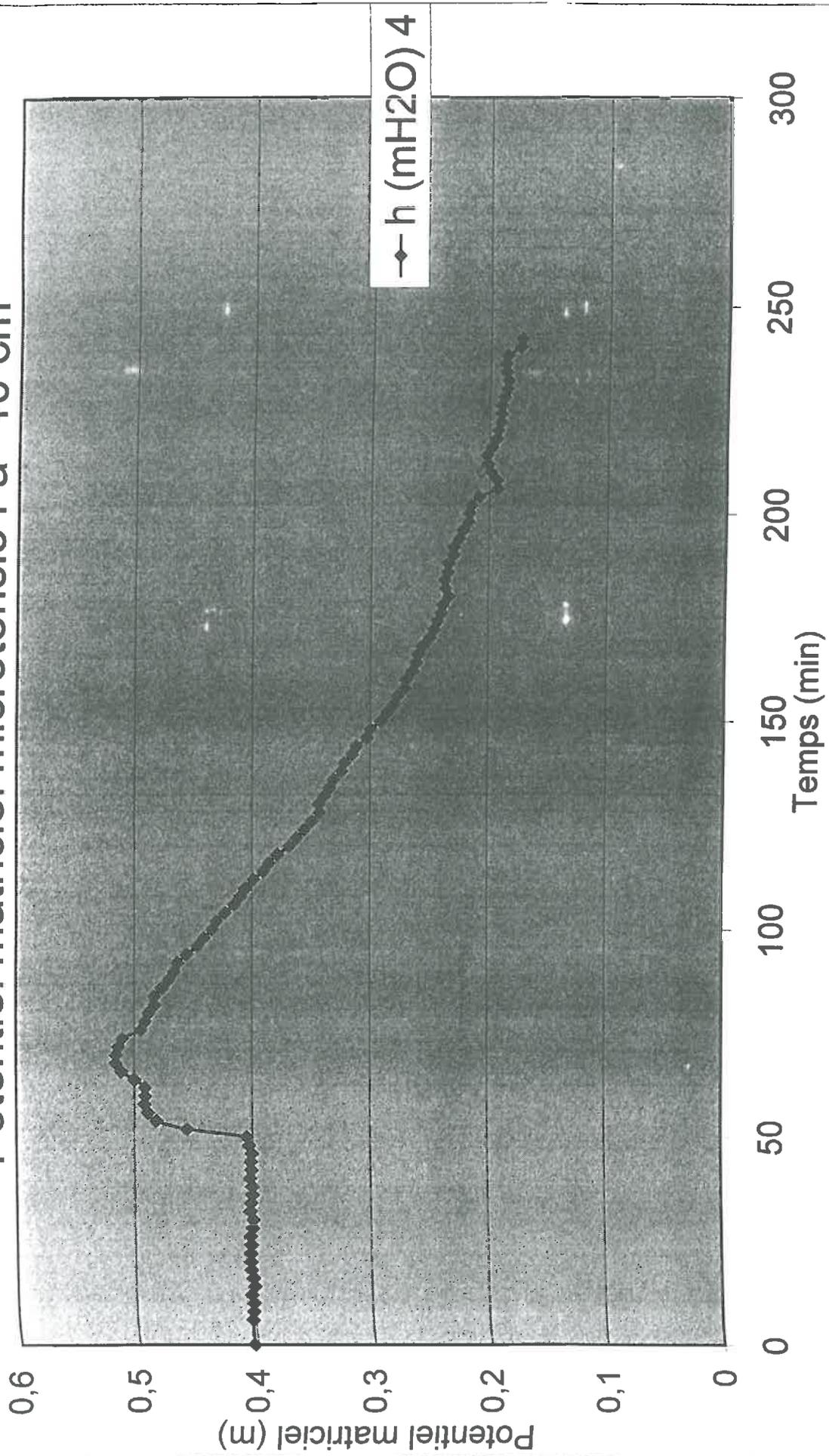
# Potentiel matriciel microtensio2 à -40 cm



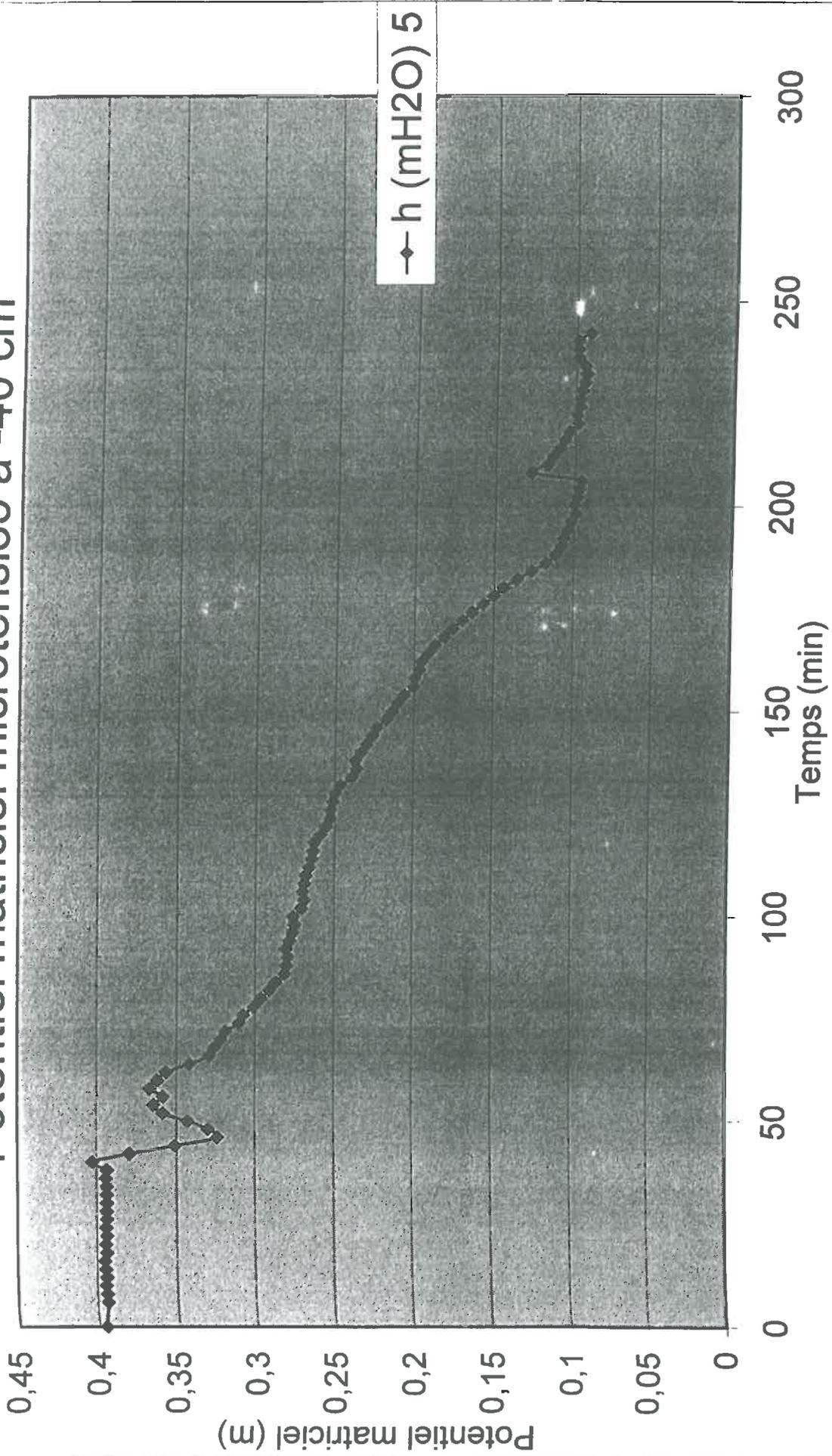
# Potentiel matriciel microtensio3 à -40 cm



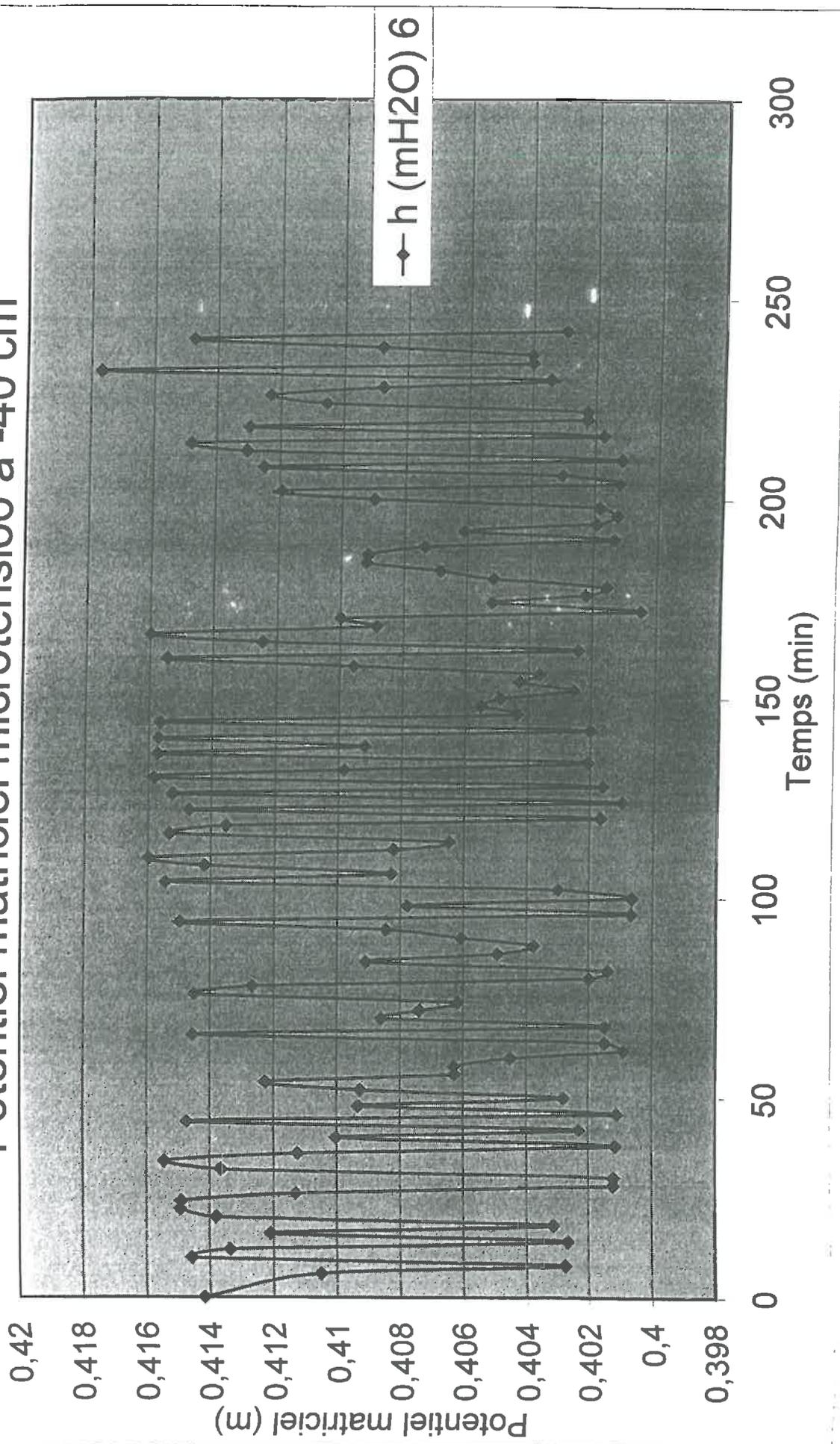
# Potentiel matriciel microtensio4 à -40 cm



# Potentiel matriciel microtensio5 à -40 cm



# Potentiel matriciel microtensio6 à -40 cm



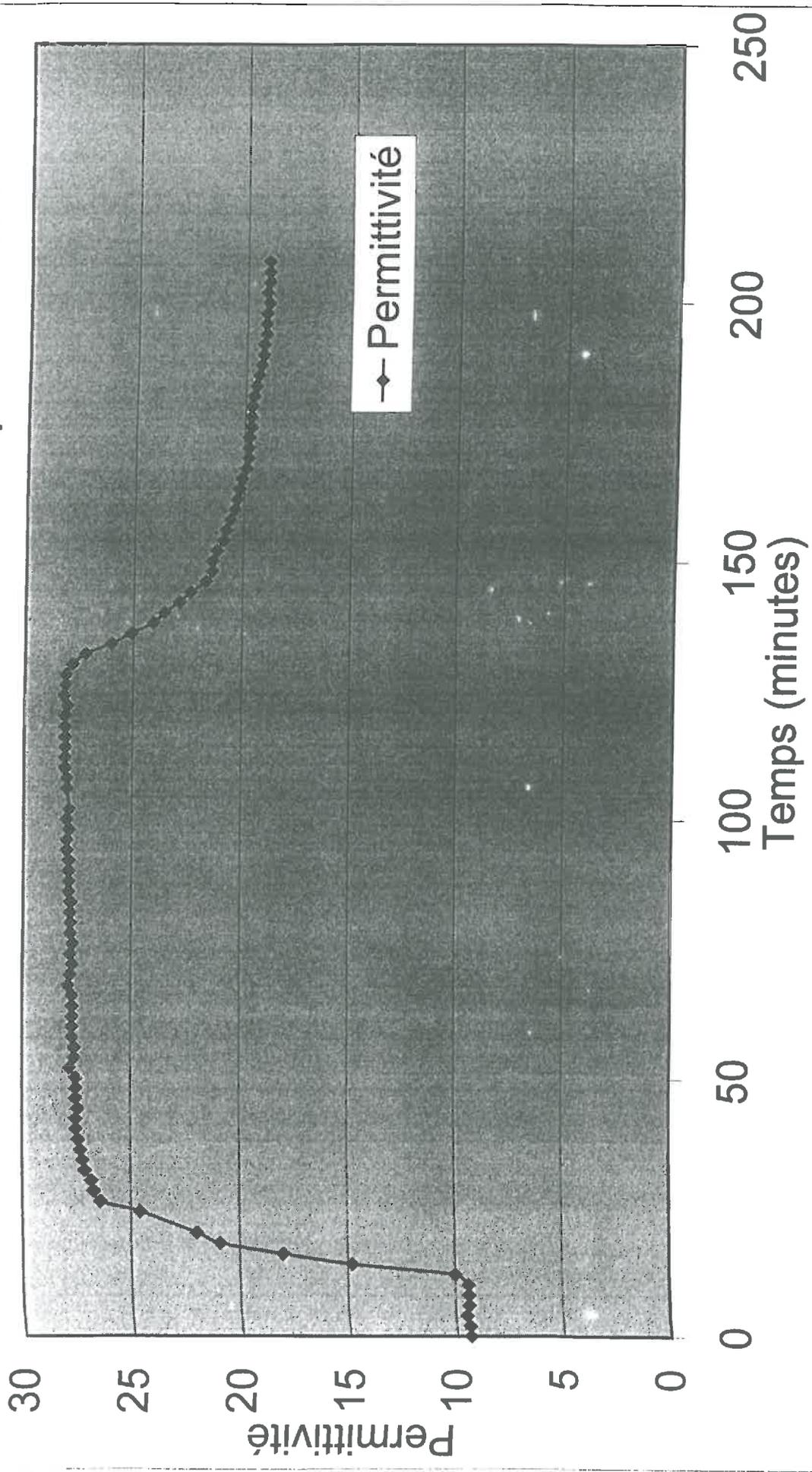
# **ANNEXE 5 :**

## **Permittivité et teneur en eau volumique**

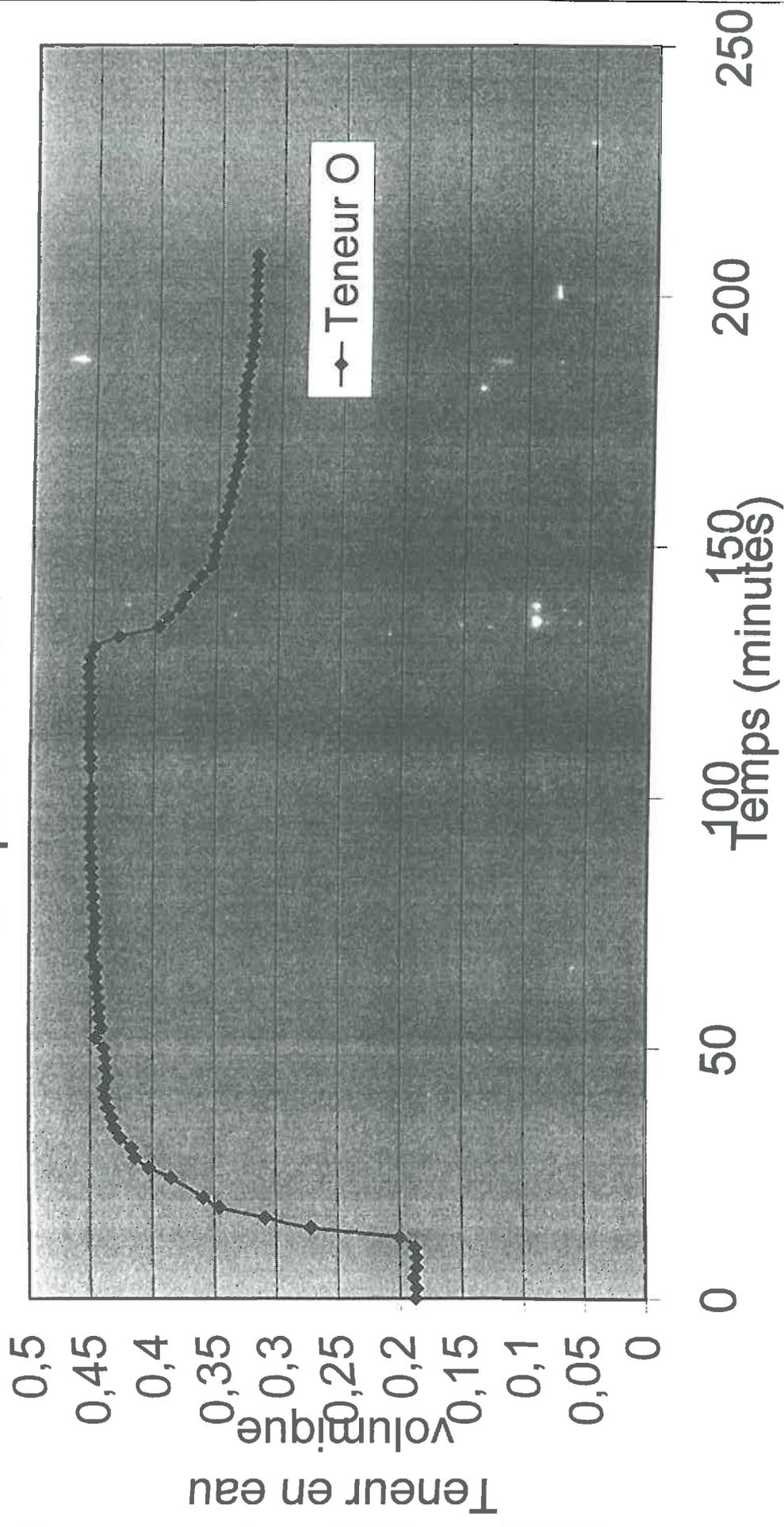
- Sondes TDR
- Sondes capacitives
- Microtensiomètres

# Sondes TDR

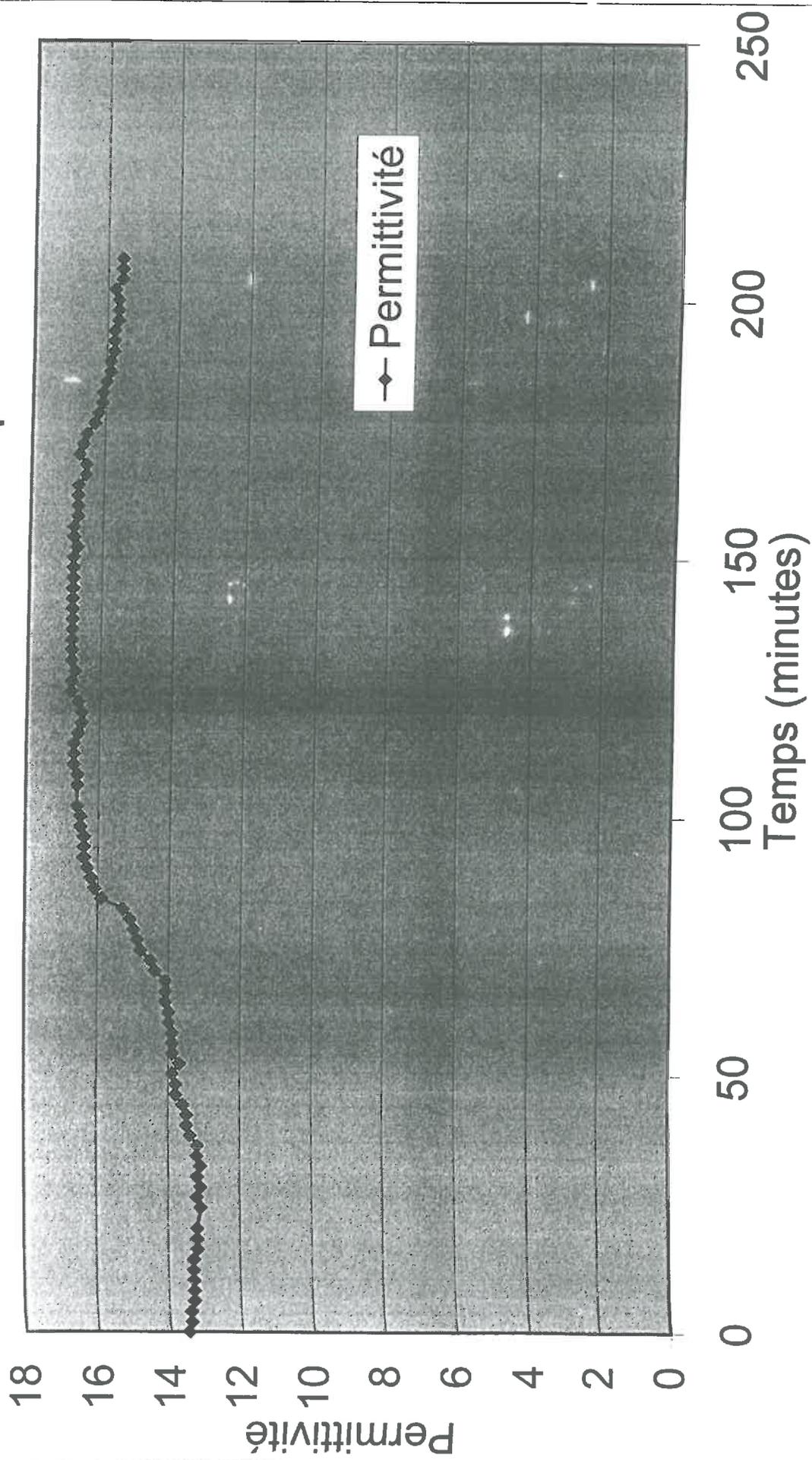
# Suivi de la permittivité au cours du temps à -10cm



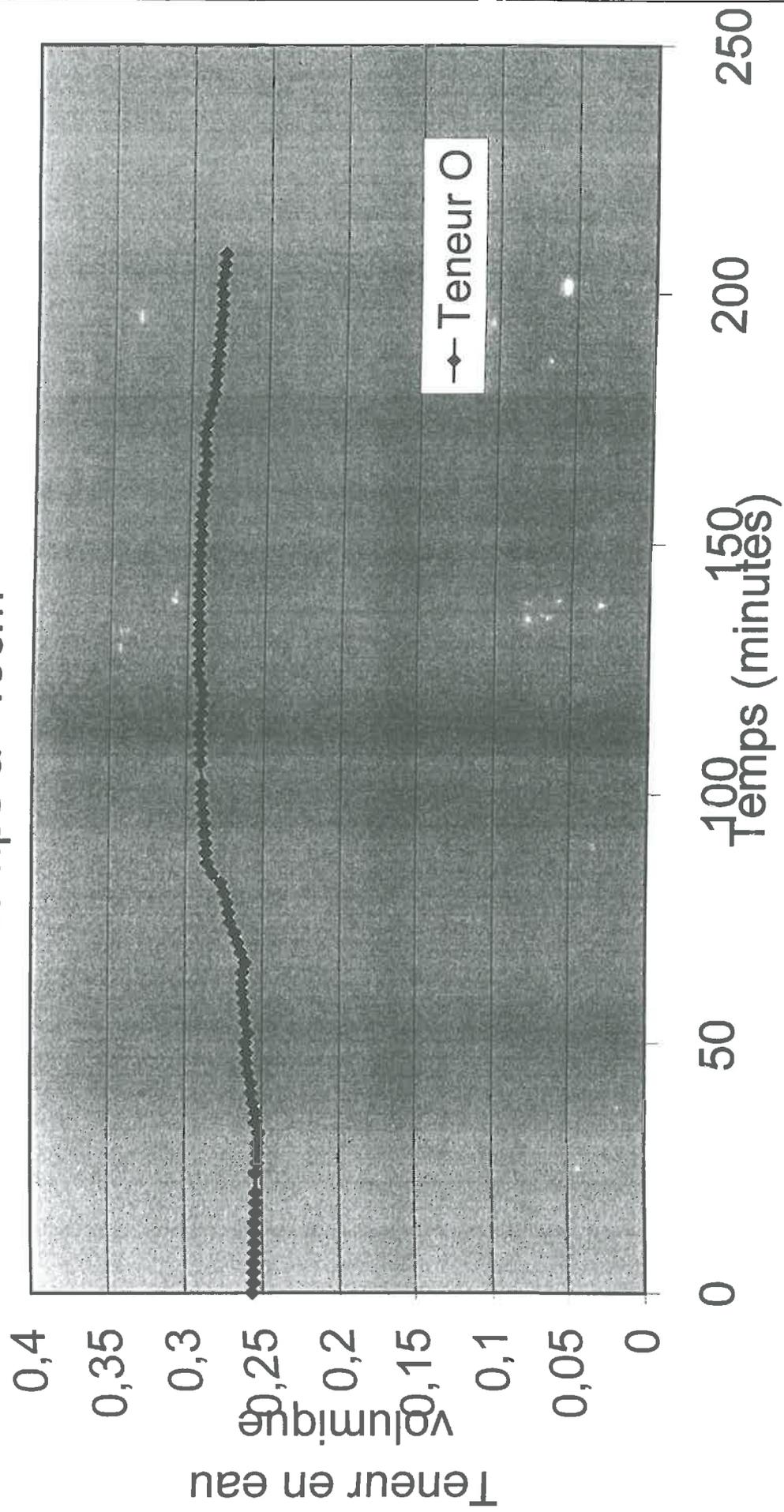
# Suivi de la teneur en eau volumique au cours du temps à -10cm



# Suivi de la permittivité au cours du temps à -40cm

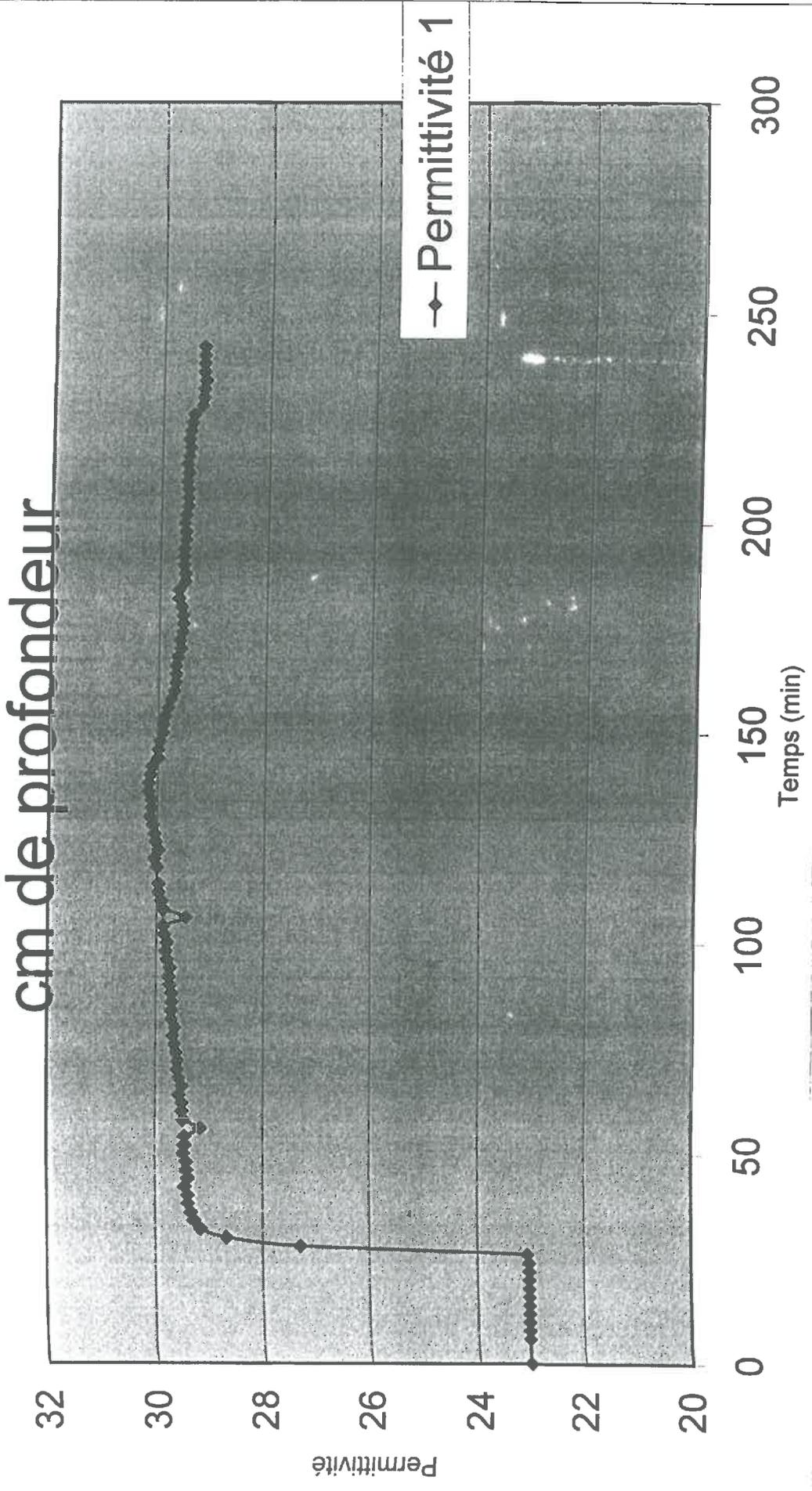


# Suivi de la teneur en eau volumique au cours du temps à -40cm

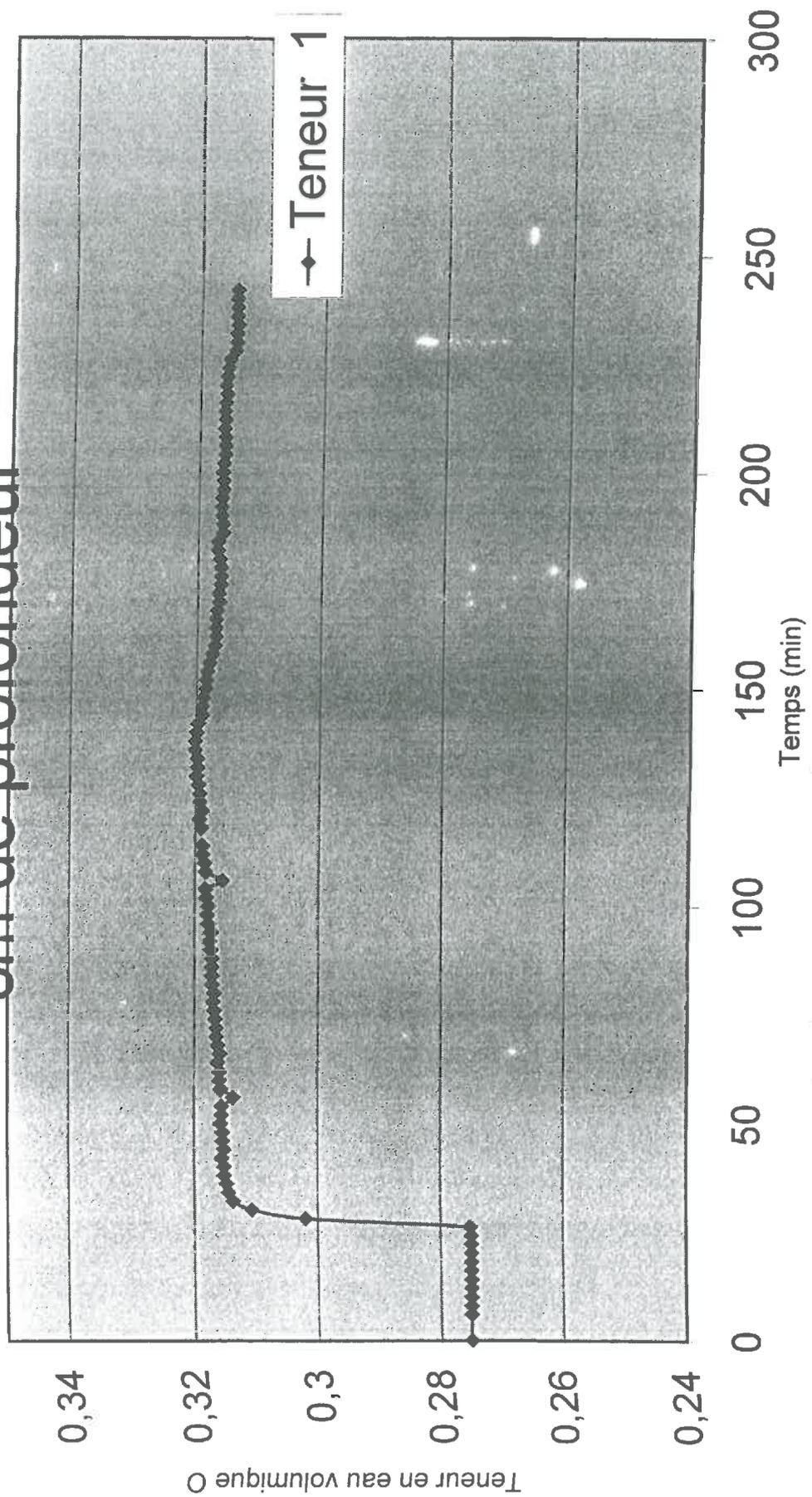


# Sondes capacitives

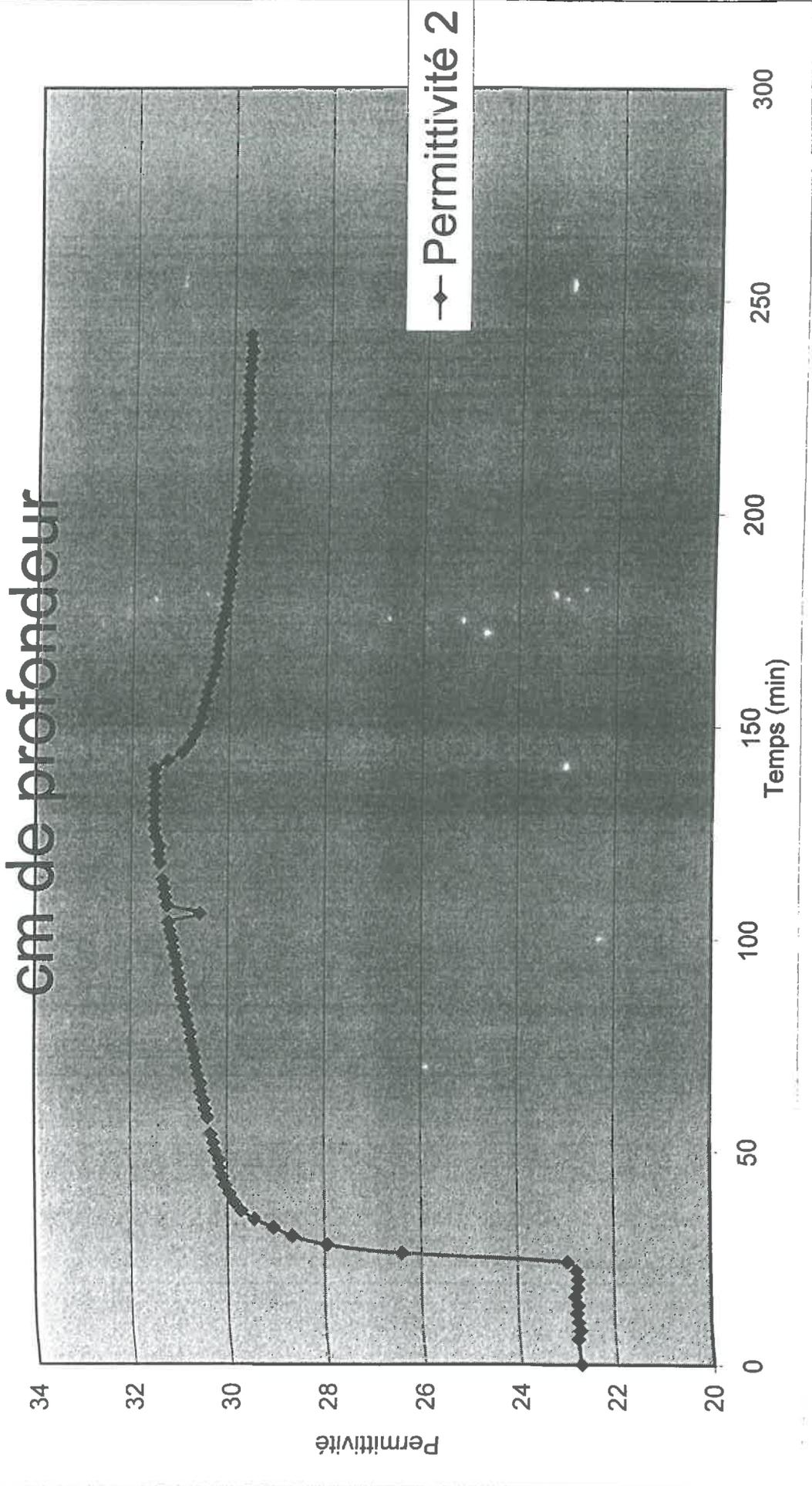
# Evolution de la permittivité - capa1 - à 10 cm de profondeur



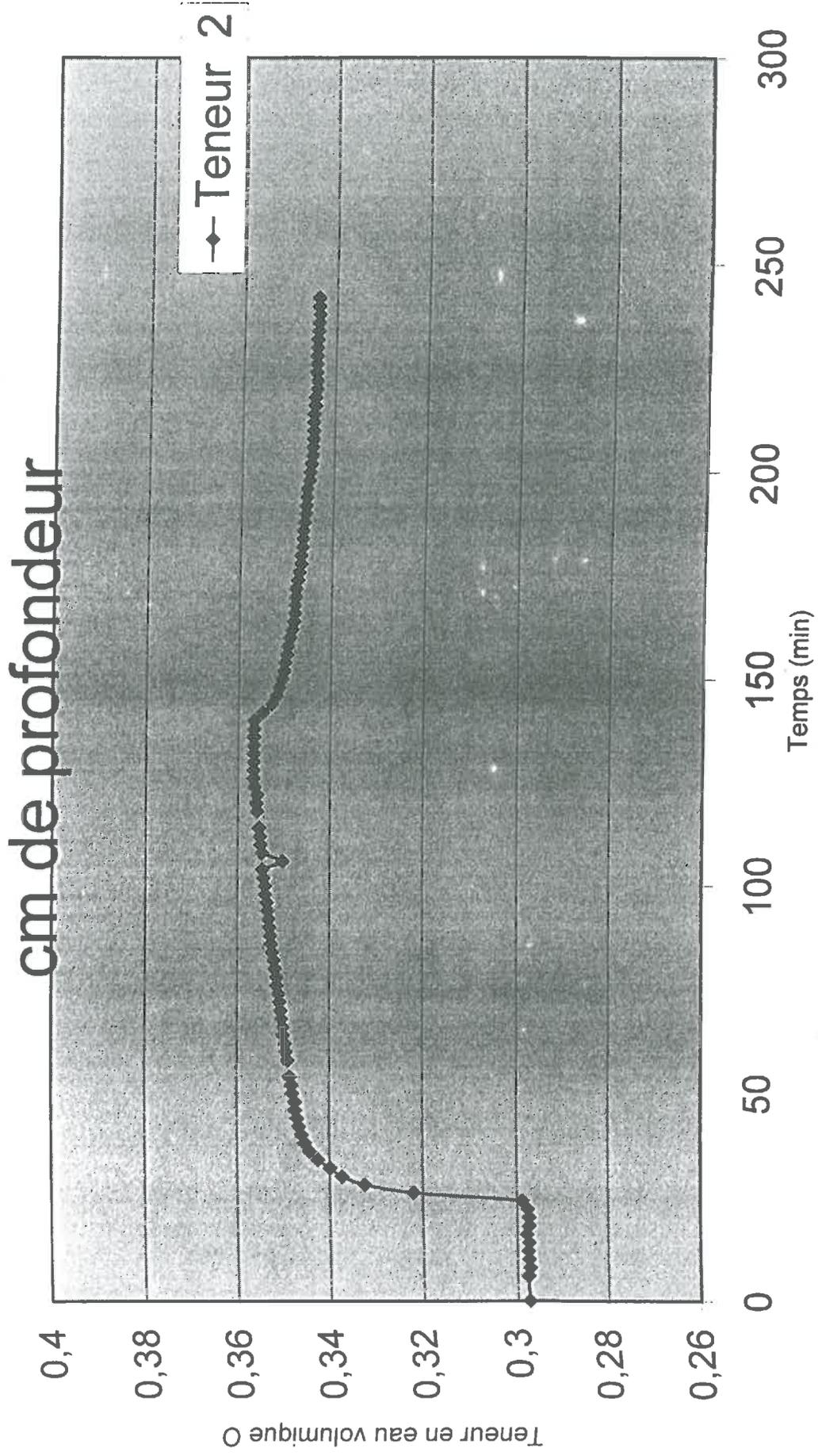
# Evolution de la teneur O - capa1 - à 10 cm de profondeur



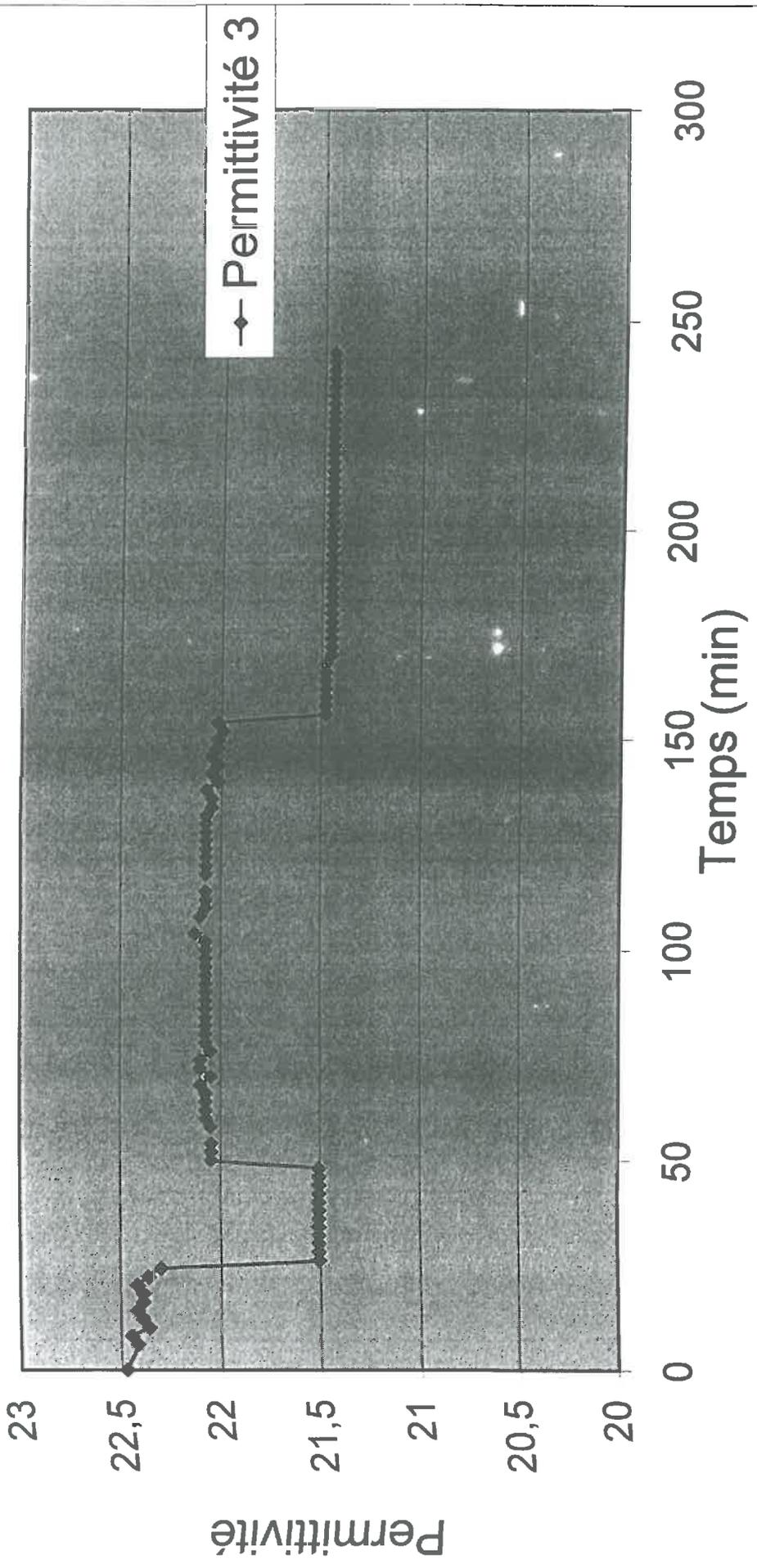
# Evolution de la permittivité - capa2 - à 10 cm de profondeur



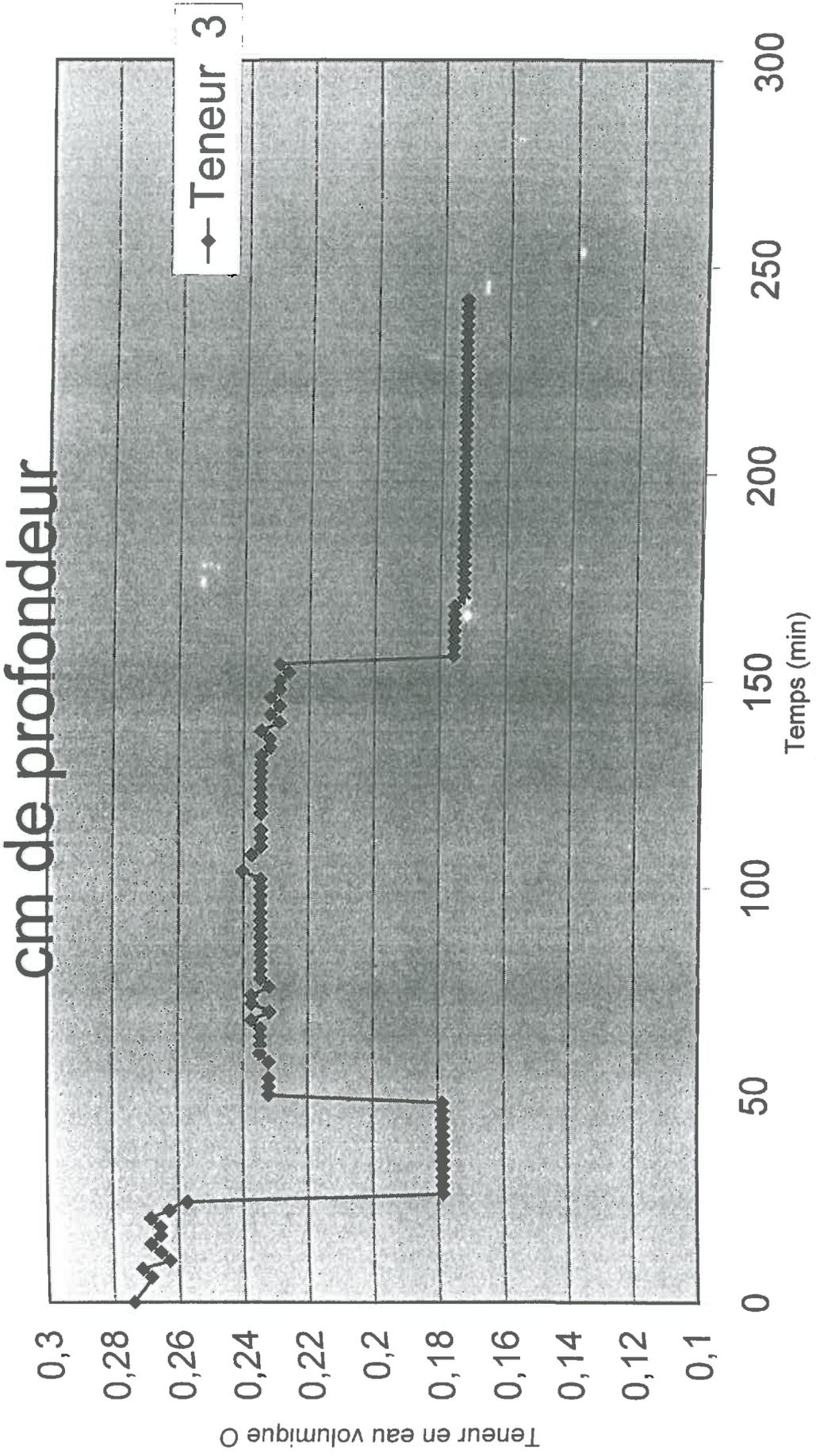
# Evolution de la teneur O - capa2 - à 10



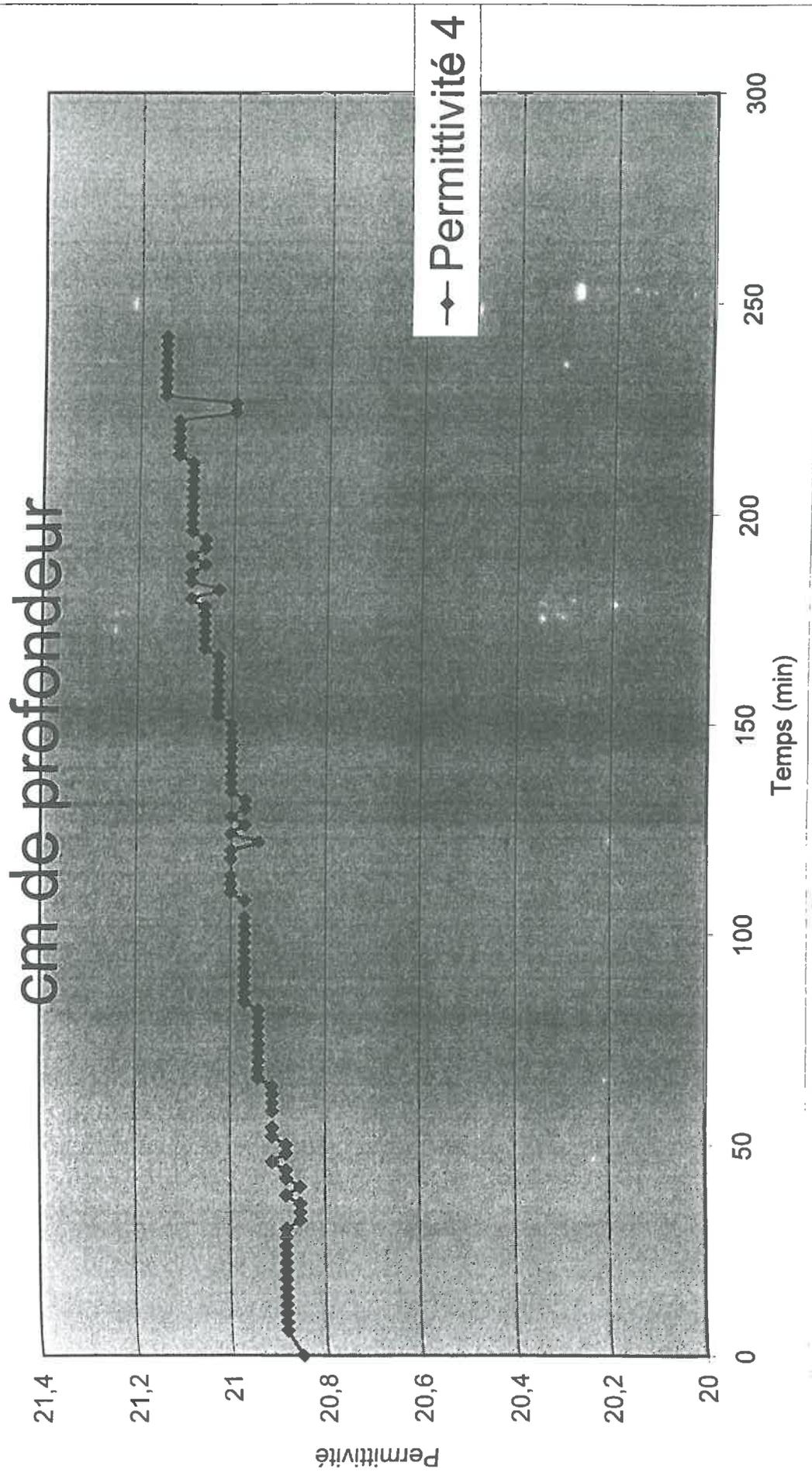
# Evolution de la permittivité - capa3 - à 40 cm de profondeur



# Evolution de la teneur O - capa3 - à 40

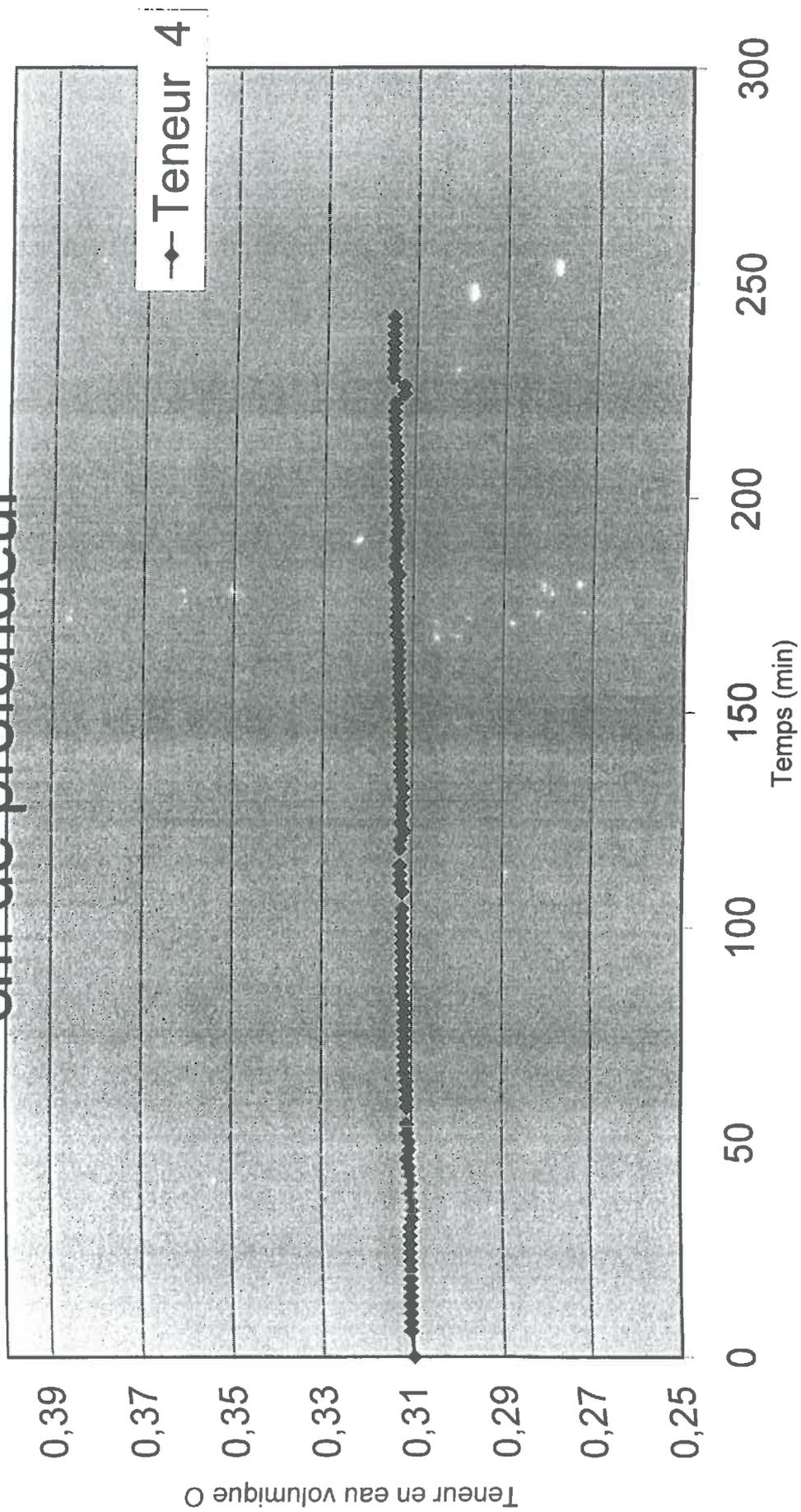


# Evolution de la permittivité - capa4 - à 40



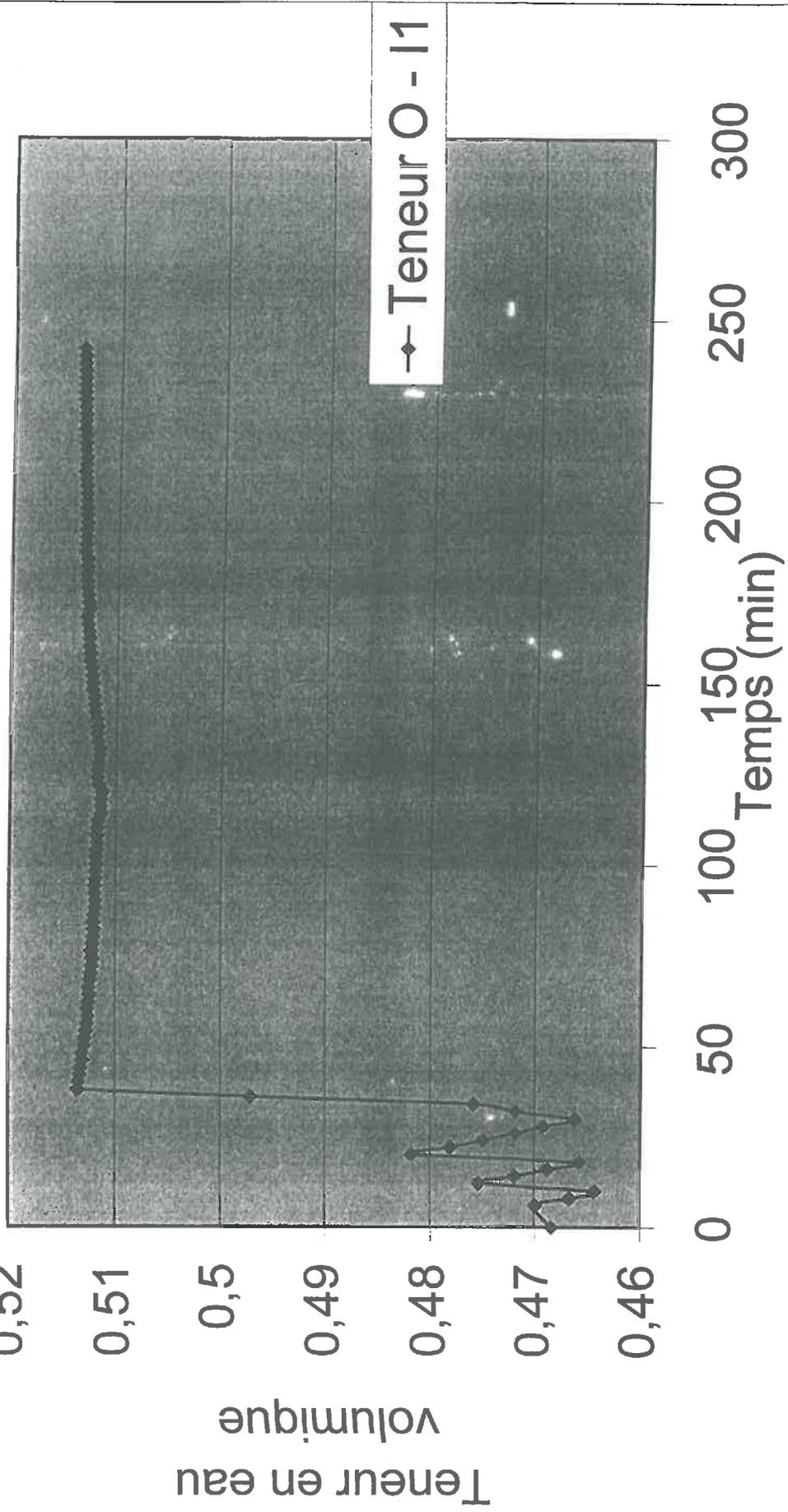
# Evolution de la teneur O - capa4 - à 40

cm de profondeur

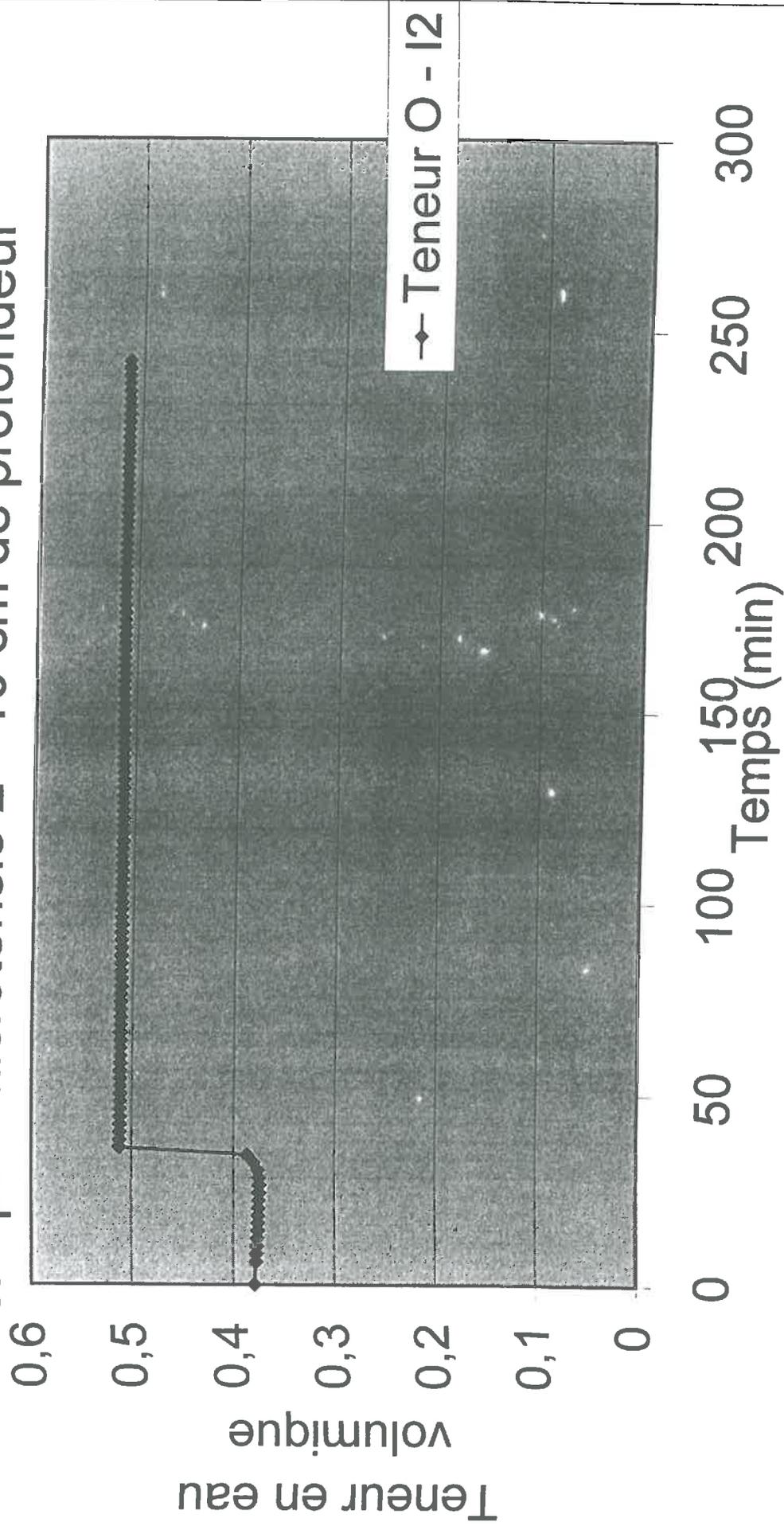


# Microtensiomètres

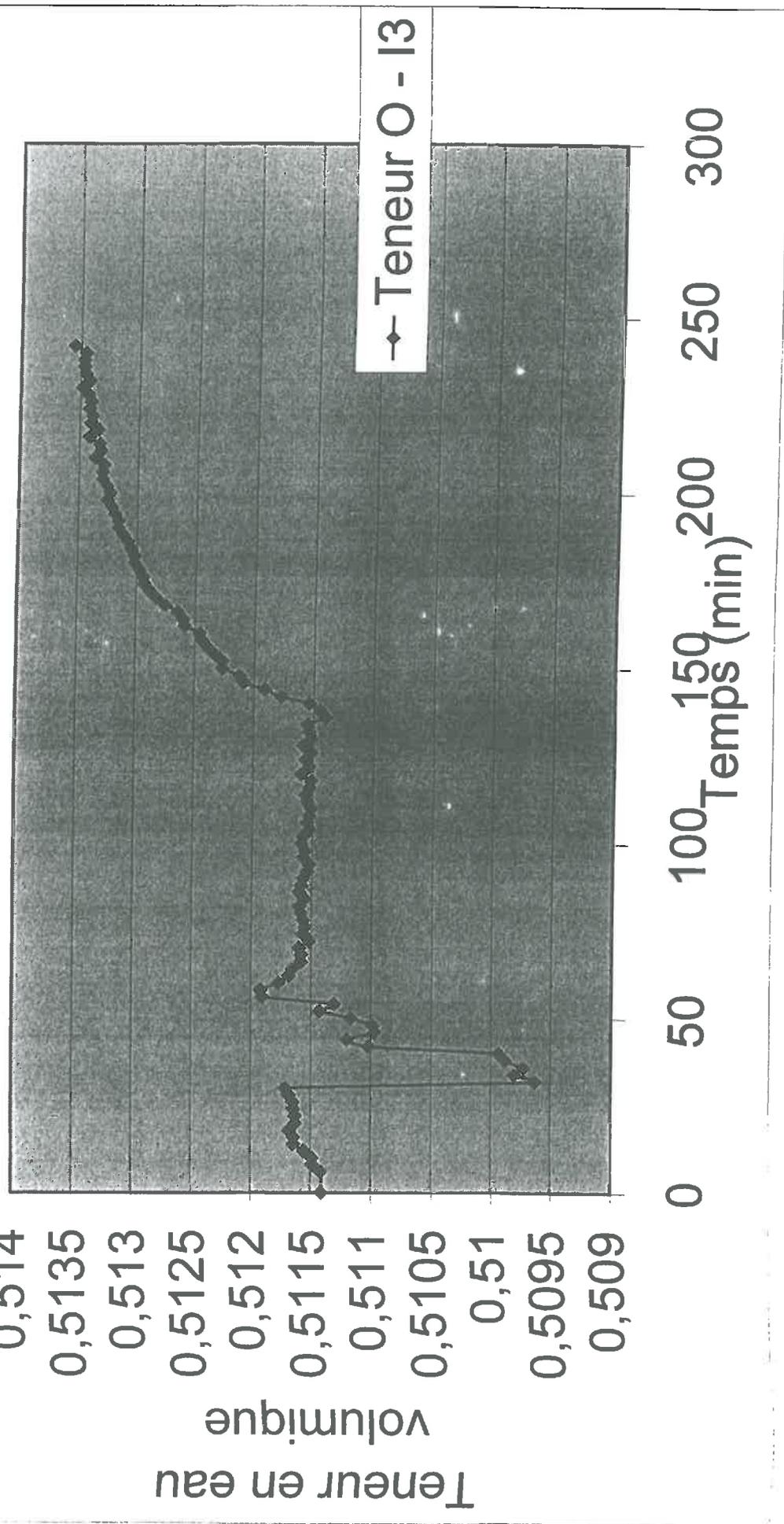
Suivi de la teneur en eau volumique au cours du temps - microtensio 1 - 10 cm de profondeur



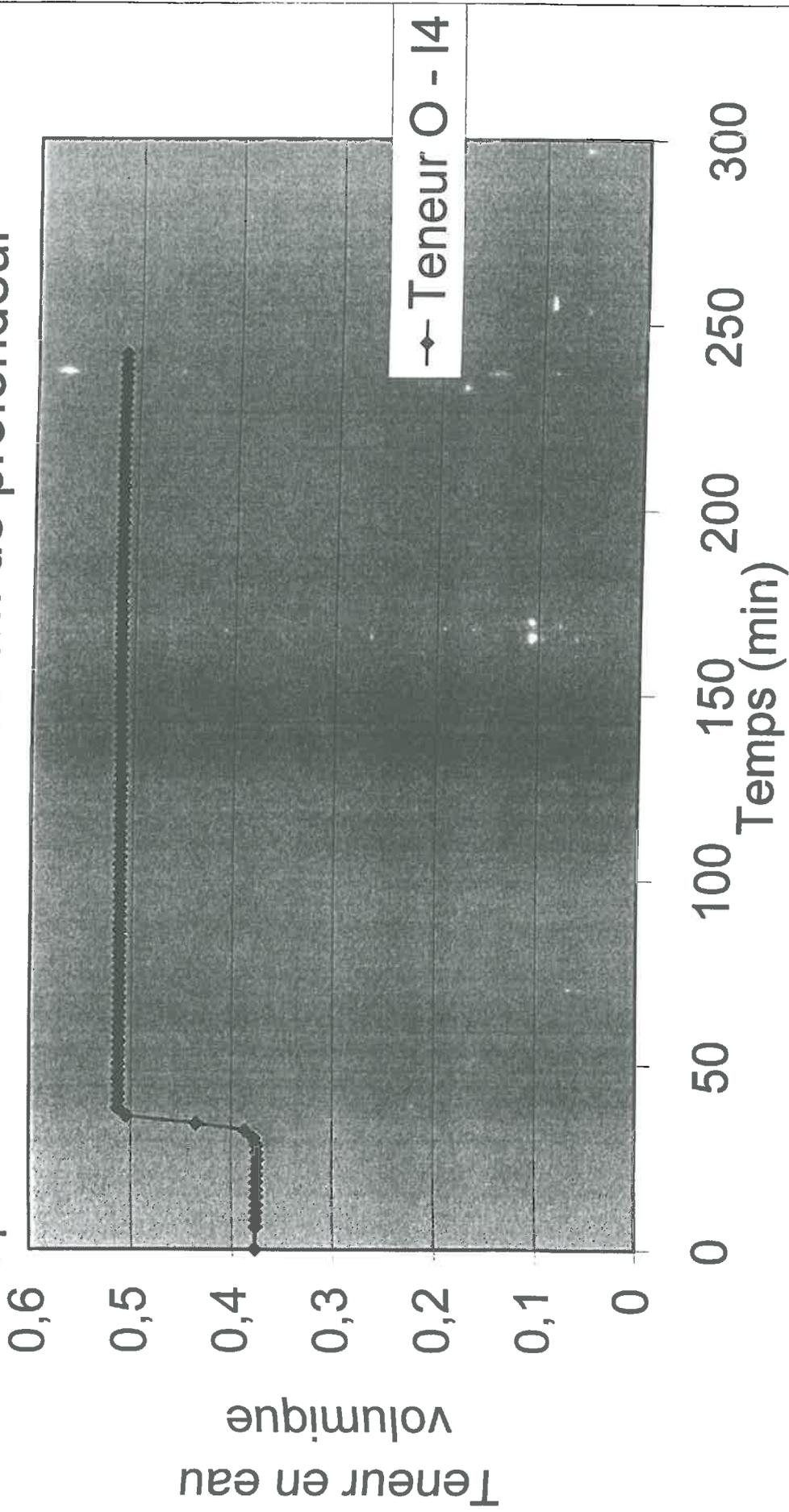
# Suivi de la teneur en eau volumique au cours du temps - microtensio 2 - 10 cm de profondeur



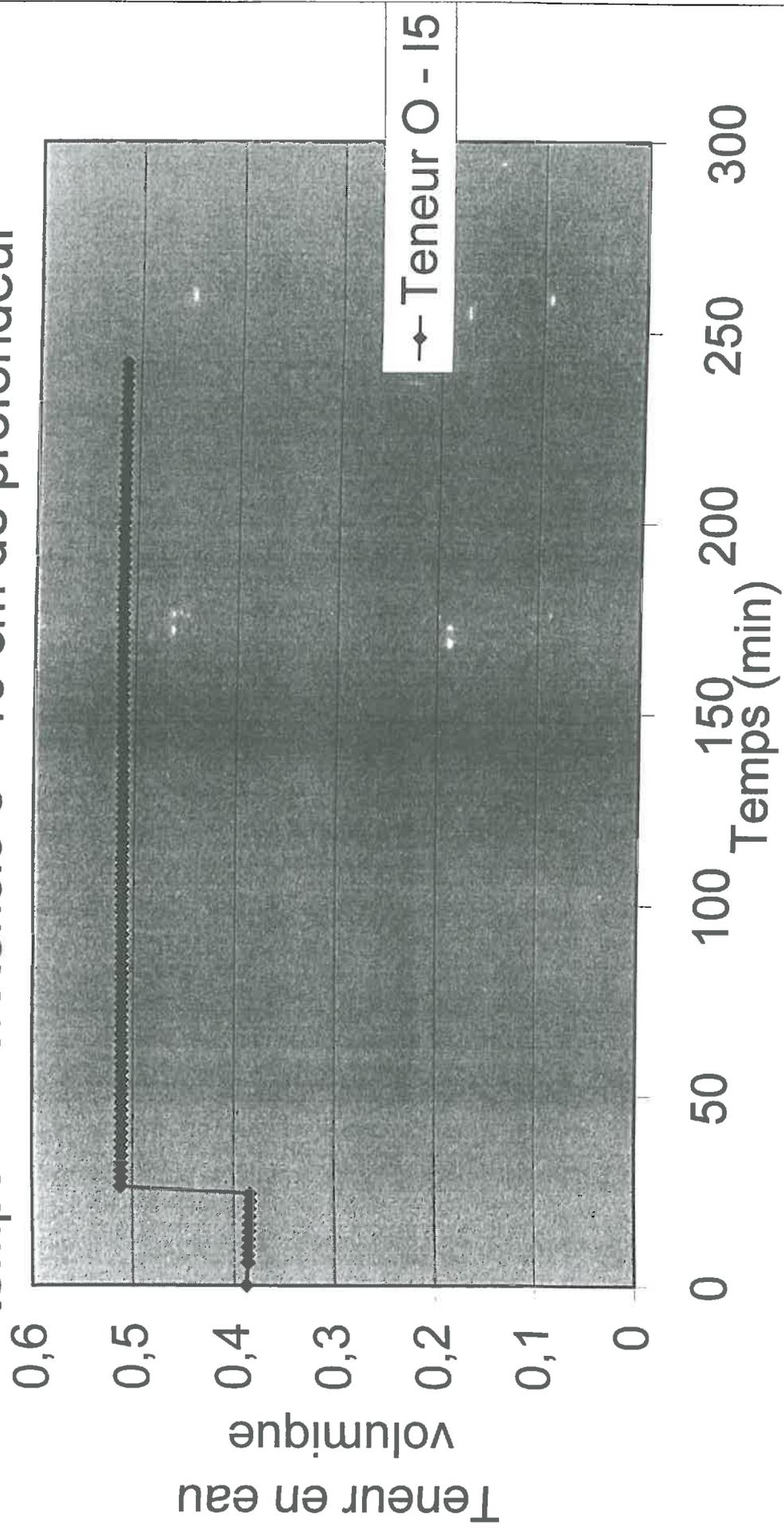
Suivi de la teneur en eau volumique au cours du temps - microtensio 3 - 10 cm de profondeur



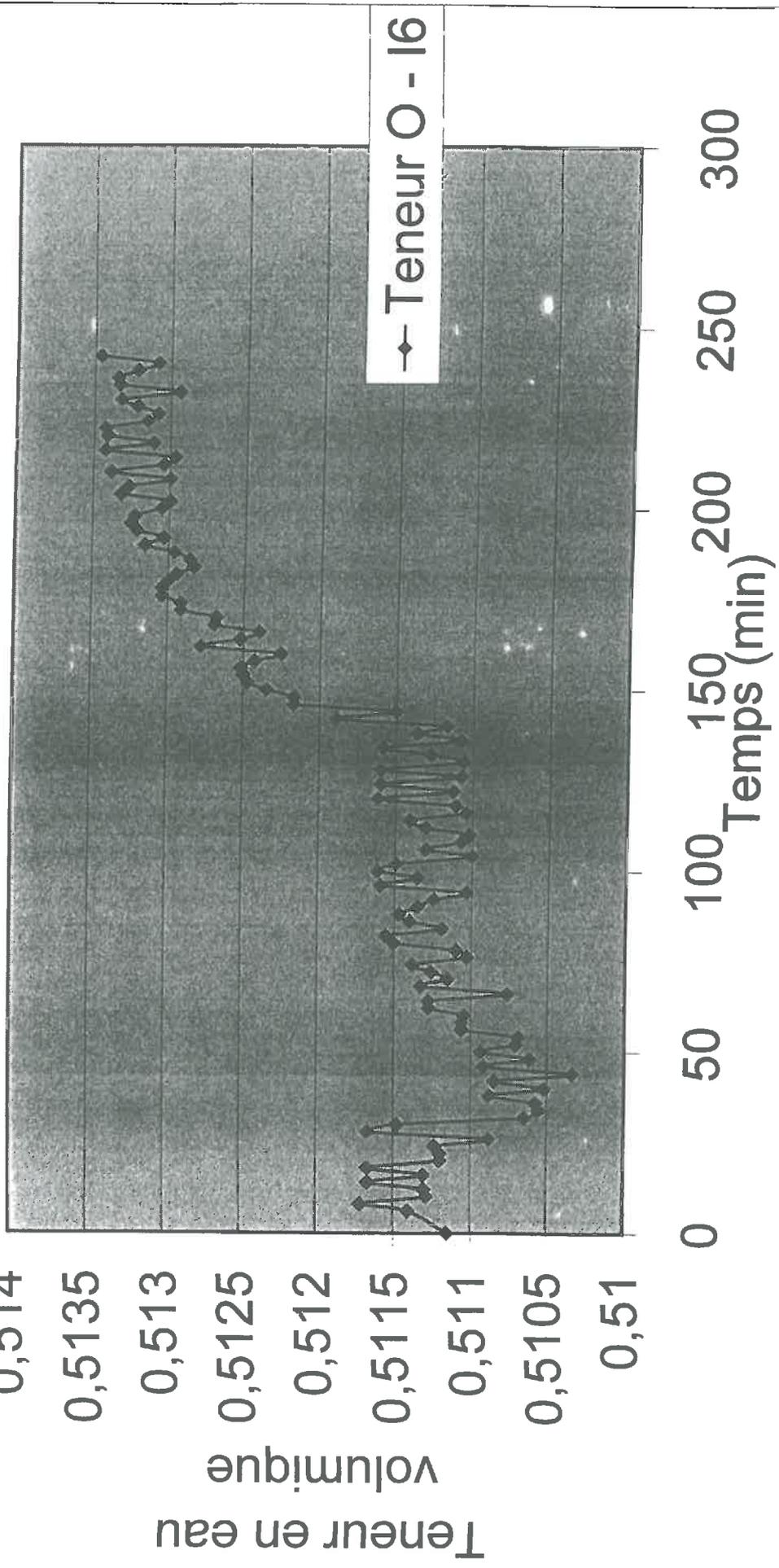
# Suivi de la teneur en eau volumique au cours du temps - microtensio 4 - 10 cm de profondeur



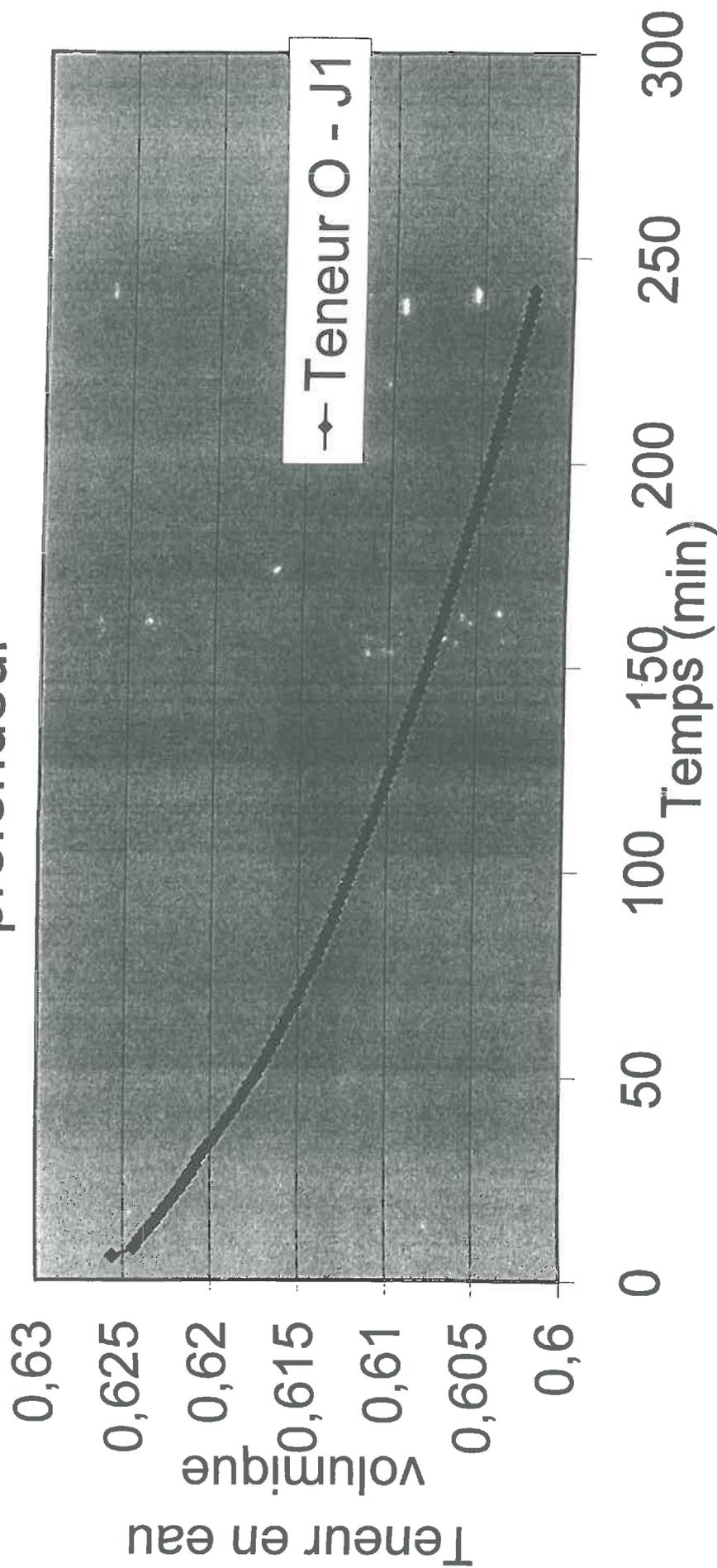
# Suivi de la teneur en eau volumique au cours du temps - microtensio 5 - 10 cm de profondeur



Suivi de la teneur en eau volumique au cours du temps - microtensio 6 - 10 cm de profondeur



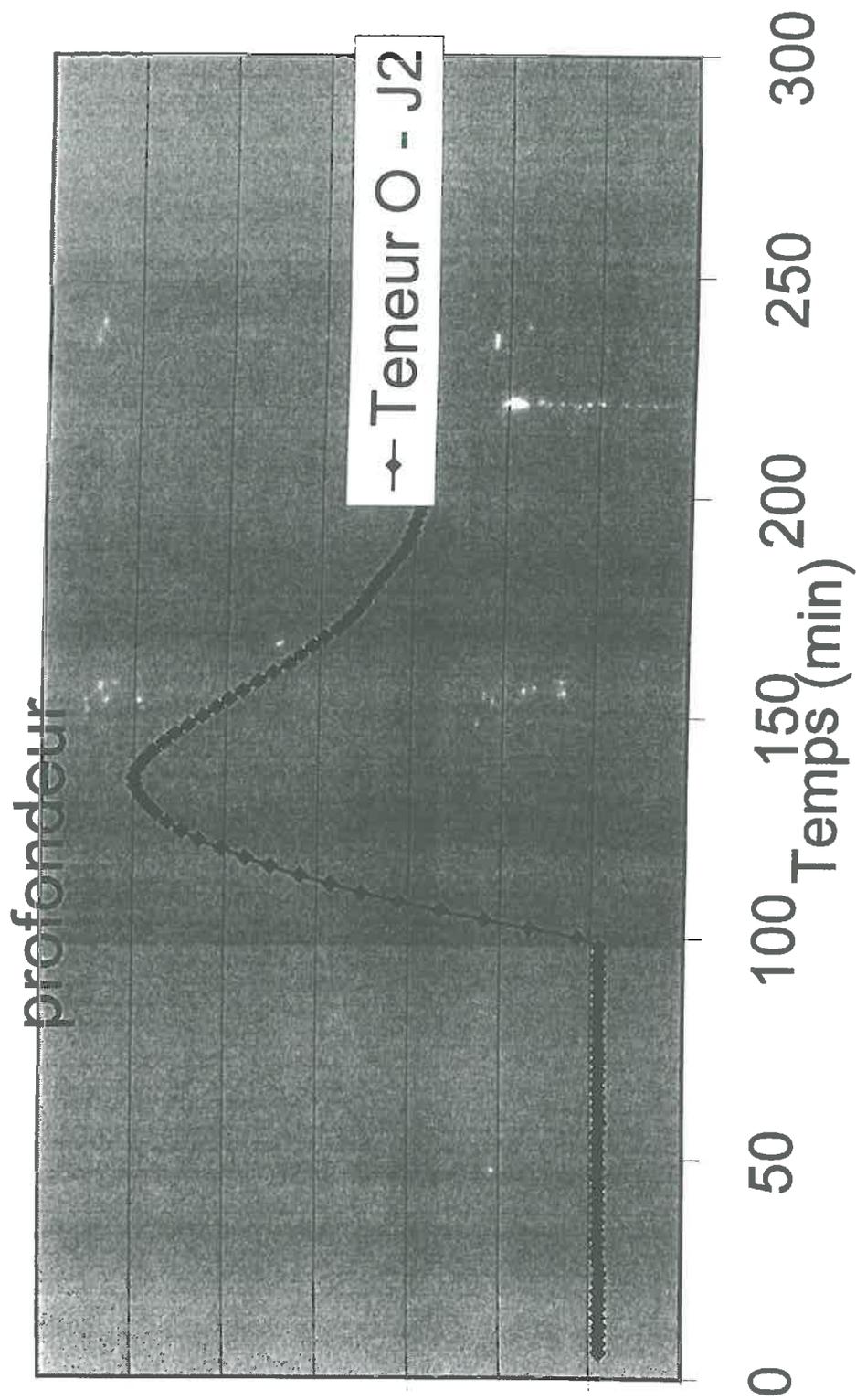
# Suivi de la teneur en eau volumique au cours du temps - microtensio 1 - 40 cm de profondeur



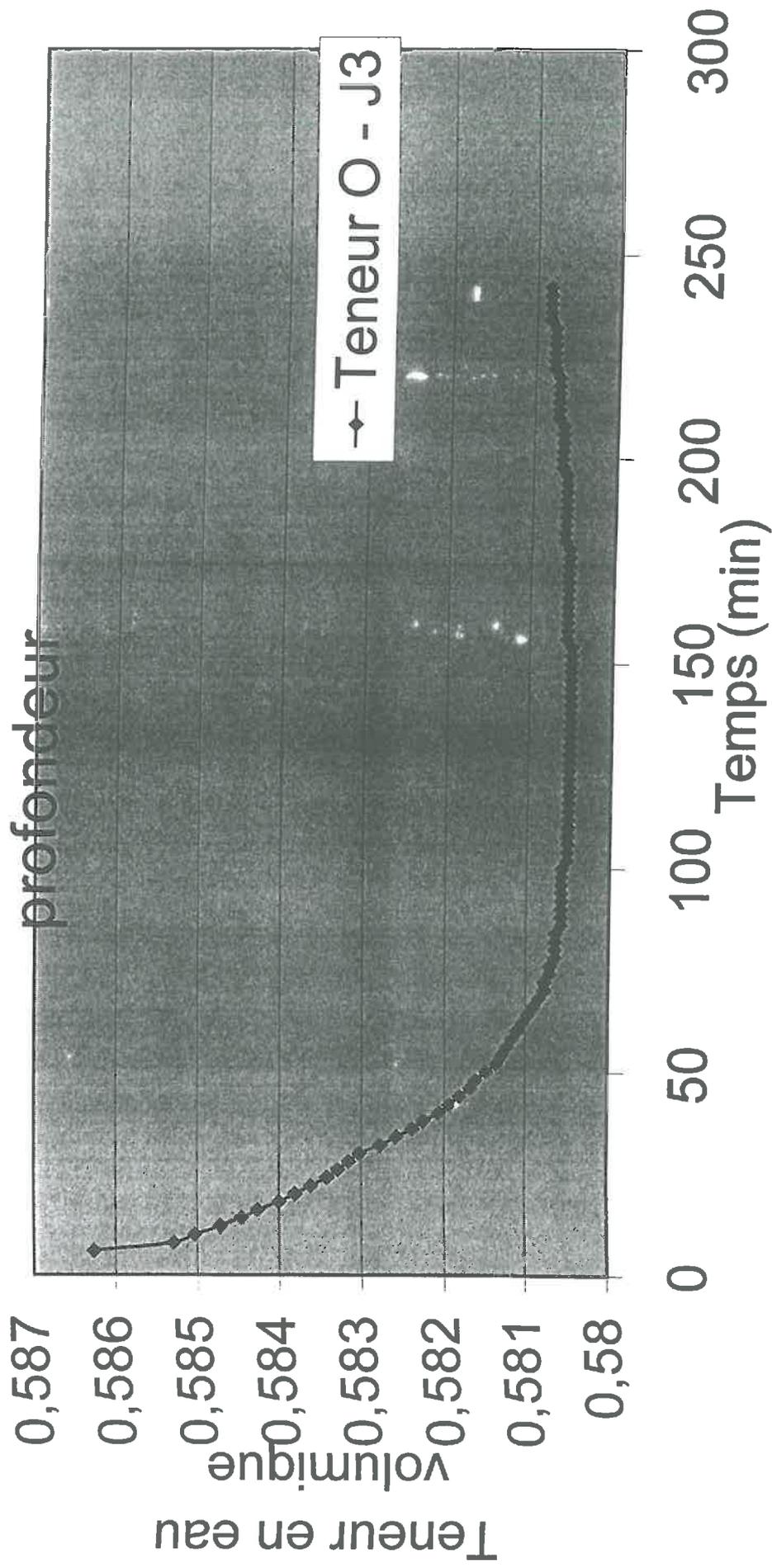
# Suivi de la teneur en eau volumique au cours du temps - microtensio 2 - 40 cm de profondeur

Teneur en eau volumique

0,6411  
0,641  
0,6409  
0,6408  
0,6407  
0,6406  
0,6405  
0,6404

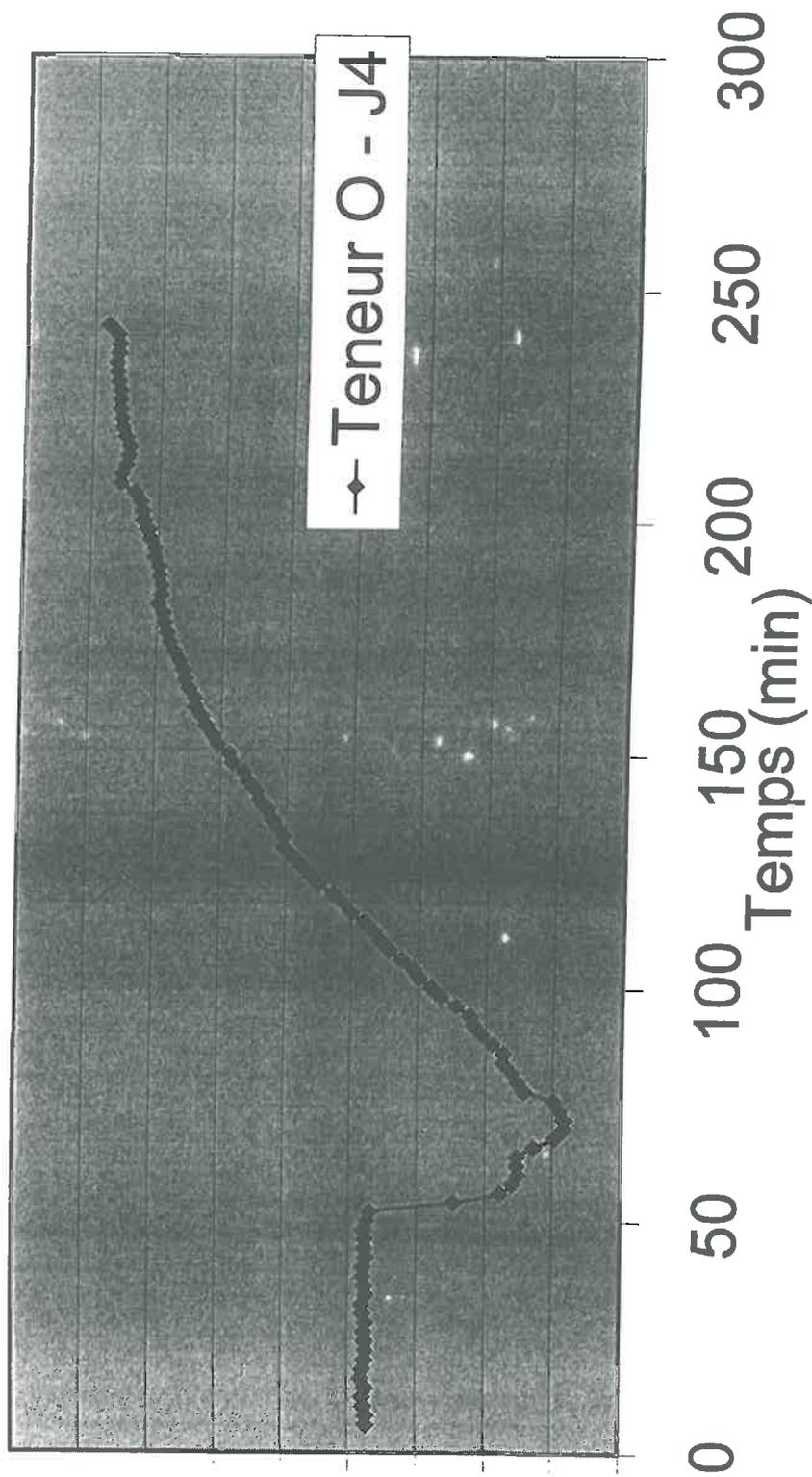


# Suivi de la teneur en eau volumique au cours du temps - microtensio 3 - 40 cm de profondeur

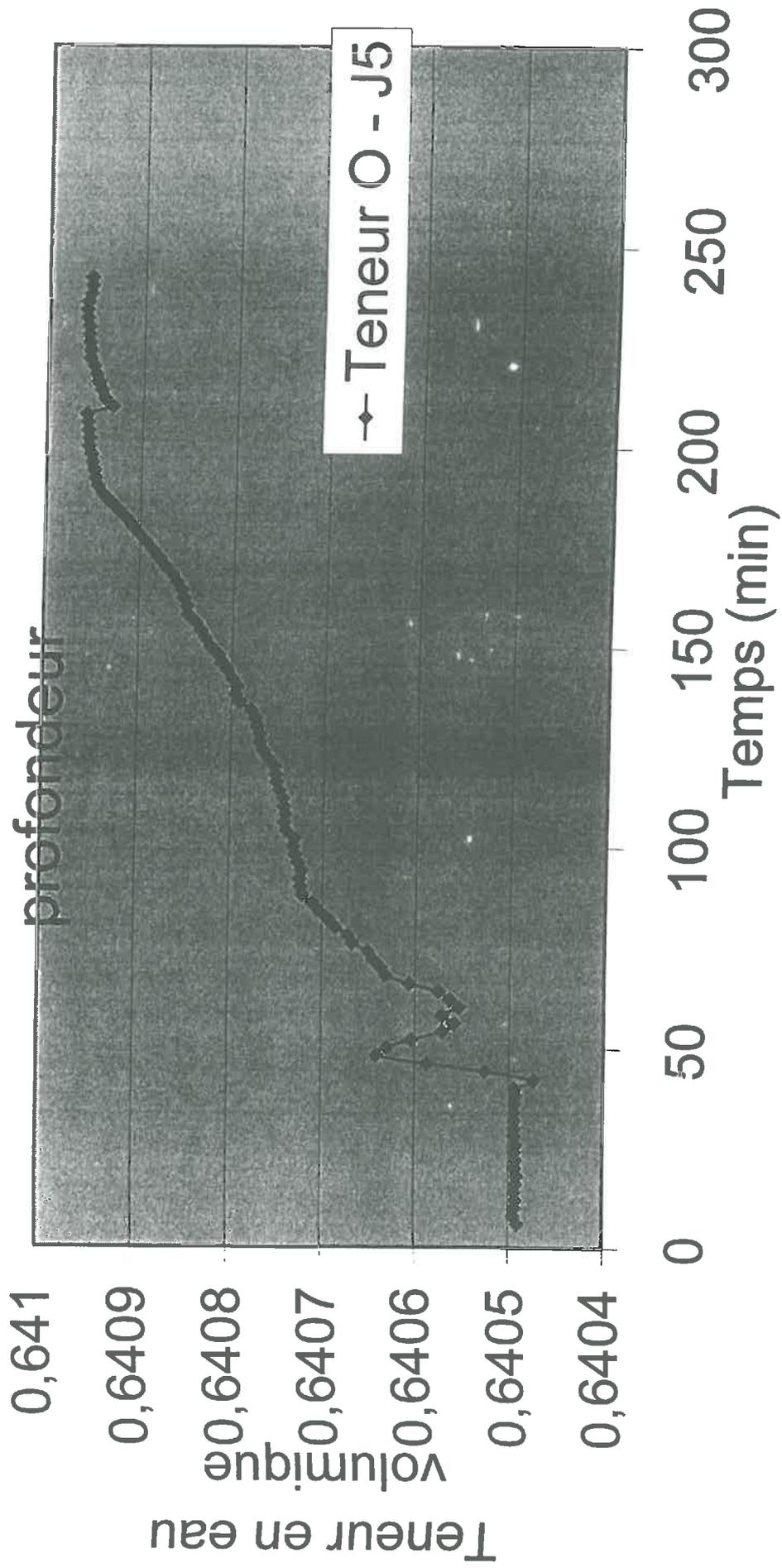


# Suivi de la teneur en eau volumique au cours du temps - microtensio 4 - 40 cm de profondeur

Teneur en eau  
volumique  
0,6401  
0,6402  
0,6403  
0,6404  
0,6405  
0,6406  
0,6407  
0,6408  
0,6409  
0,641



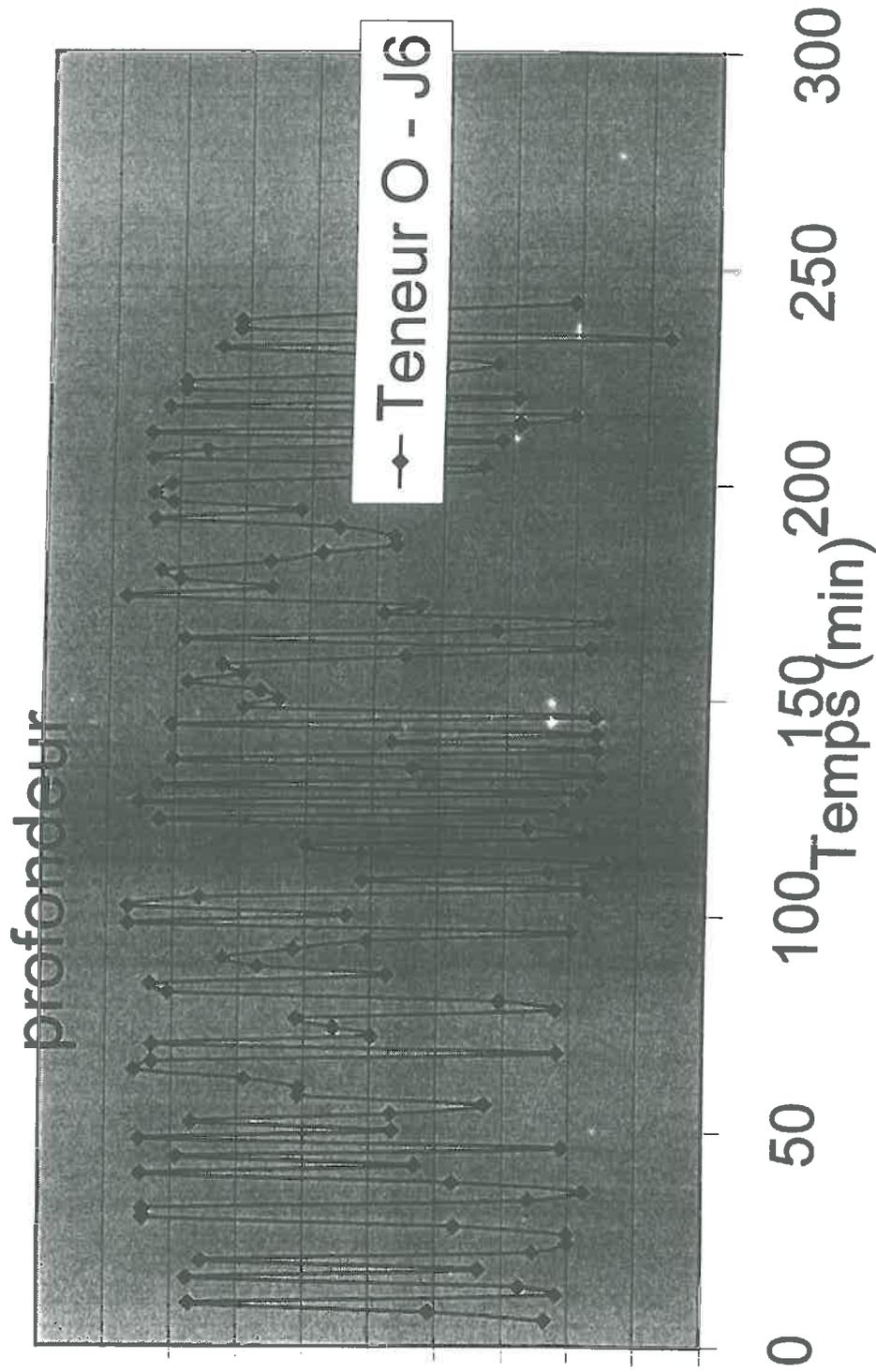
# Suivi de la teneur en eau volumique au cours du temps - microtensio 5 - 40 cm de profondeur



# Suivi de la teneur en eau volumique au cours du temps - microtensio 6 - 40 cm de profondeur

Teneur en eau  
volumique

0,640485  
0,64048  
0,640475  
0,64047  
0,640465  
0,64046  
0,640455  
0,64045  
0,640445  
0,64044  
0,640435



# **ANNEXE 6 :**

## **Modèle d'ondes cinématiques**

- Présentation de la méthode de régression linéaire simple par les moindres carrés et application au modèle d'ondes cinématiques

- Applications :

- \* Estimation du paramètre  $\hat{a}$  pour la courbe de tarissement de l'hydrogramme
- \* Estimation du paramètre  $\hat{a}$  pour la courbe de tarissement de  $\theta = f(t)$  par la sonde TDR à 10 cm de profondeur

# REGRESSION LINEAIRE SIMPLE PAR LA METHODE DES MOINDRES CARRES

Théorie :

L'objectif de la régression linéaire simple est de relier deux variables entre elles par une équation du premier ordre. Par les méthodes des moindres carrés, on va estimer la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite de régression. Celle-ci s'écrit :

$$y = \hat{\beta} + \hat{\alpha}.x \quad (1) \quad \text{avec : } \hat{\alpha} \text{ et } \hat{\beta} \text{ paramètres estimés}$$

x et y variables

Pour obtenir la meilleure régression possible, il faut que la somme des carrés des écarts (SCE) entre les points du nuage de points et la droite de régression soit minimale.

L'hypothèse statistique est de tester si on a une régression linéaire, soit :

$$y_i = \beta + \alpha.x_i + \varepsilon_i \quad i \in [1, n], n \text{ étant le nombre d'observations}$$

Avec  $\varepsilon_i$  l'erreur correspondant à l'écart entre la droite de régression estimée le nuage de points. Les  $\varepsilon_i$  sont identiquement et indépendamment distribués et suivent une loi normale  $N(0, \sigma^2)$

Donc  $SCE = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \Leftrightarrow SCE(\hat{\alpha}, \hat{\beta})$ ,  $\hat{\alpha}$  et  $\hat{\beta}$  tels que SCE soit minimum

$$\text{C'est-à-dire : } \frac{\partial SCE}{\partial \alpha} = \frac{\partial SCE}{\partial \beta} = 0$$

A partir de ces conditions, on obtient les estimations de  $\hat{\alpha}$ ,  $\hat{\beta}$  ainsi que l'écart-type  $\hat{\sigma}^2$  :

$$\hat{\alpha} = \bar{y} - \hat{\beta}.\bar{x} \quad (2) \text{ avec } \bar{x} \text{ et } \bar{y} \text{ moyennes respectives des variables x et y}$$

$$\hat{\beta} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}).(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (3)$$

$$\hat{\sigma}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - (\hat{\alpha} + \hat{\beta}.x_i))^2}{n-2} \quad (4)$$

$$\text{On montre facilement que } \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 = \sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^n x_i\right)^2}{n} \quad (5)$$

$$\text{et } \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}).(y_i - \bar{y}) = \sum_{i=1}^n x_i.y_i - \frac{\left(\sum_{i=1}^n x_i\right)\left(\sum_{i=1}^n y_i\right)}{n} \quad (6)$$

A partir de tous ces résultats, il est désormais facile de calculer les valeurs de  $\hat{\alpha}$ ,  $\hat{\beta}$  et  $\hat{\sigma}^2$ .

### Application aux ondes cinématiques :

L'équation de la courbe de tarissement de l'hydrogramme s'écrit :

$$q(z, t) = q_{app} \cdot [t_w(z) / a \cdot (t - t_{app})]^{a/a-1}$$

Si on prend le logarithme népérien de cette équation, il vient :

$$\ln \frac{q(z, t)}{q_{app}} = \frac{a}{a-1} [\ln(t_w(z)) - \ln a] - \frac{a}{a-1} \ln(t - t_{app}) \quad (7)$$

Cette équation est de la forme  $y = \beta + \alpha \cdot x$  avec :  $y = \ln \frac{q(z, t)}{q_{app}}$  (8)

$$\beta = \frac{a}{a-1} [\ln(t_w(z)) - \ln a] \quad (9)$$

$$\alpha = -\frac{a}{a-1} \quad (10)$$

$$x = \ln(t - t_{app}) \quad (11)$$

La méthode présentée ici, va nous permettre d'estimer  $\hat{\alpha}$ . Une fois  $\hat{\alpha}$  calculé, il sera possible de connaître  $\hat{a}$  sachant que :  $\hat{a} = \frac{\hat{\alpha}}{1 + \hat{\alpha}}$  (12)

Pour déterminer l'écart-type de  $\hat{a}$ , on calcule d'abord l'écart-type de  $\hat{\alpha}$ . Celui-ci est donné par la relation :

$$\hat{\sigma}_{\hat{\alpha}}^2 = \left[ \frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \right] \cdot \hat{\sigma}^2 \quad (13)$$

A partir de cette relation, il est possible de calculer  $\hat{\sigma}_{\hat{a}}^2$ . En effet,  $\alpha$  suit une loi normale de moyenne  $\hat{\alpha}$  et d'écart-type  $\hat{\sigma}^2$ .

Ici, on  $\hat{a} = f(\hat{\alpha})$  (relation (12)) et  $f(\alpha)$  suit une loi normale de moyenne  $f(\hat{\alpha})$  et d'écart-type  $\hat{\sigma}_{\hat{a}}^2 \cdot [f'(\alpha)]^2$ .

Donc l'écart-type de  $\hat{a}$  vaut :  $\hat{\sigma}_{\hat{a}}^2 = \hat{\sigma}_{\hat{\alpha}}^2 \cdot \frac{1}{(1 + \hat{\alpha})^2}$  (14)

### Intervalle de confiance :

Sachant que  $\hat{\alpha}$  suit une loi normale, que l'écart-type a été estimé et que le nombre d'observations est supérieur à 30 (dans notre cas, il y a 56 observations), alors l'intervalle de confiance IC s'écrit :

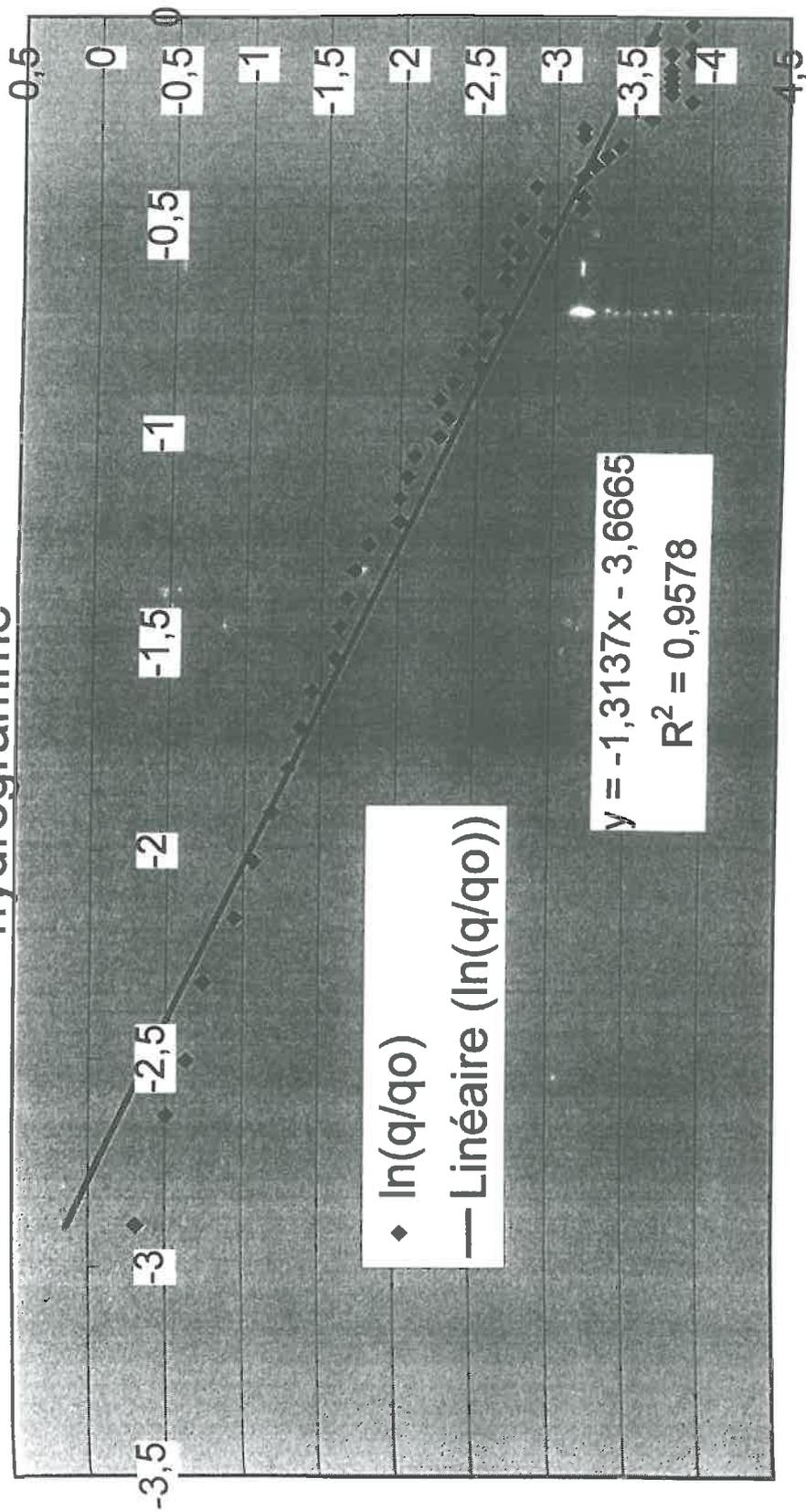
$$IC = \hat{a} \pm z_{\alpha} \cdot \frac{\hat{\sigma}_{\hat{a}}^2}{\sqrt{n}} \quad (15)$$

Avec  $z_{\alpha}$  : quantile de la loi normale centrée réduite et  $\alpha = 0.05\%$

L'ensemble des résultats est présenté dans les trois pages suivantes.

# Linéarisation de $\ln(q/q_0) = f(\ln(t - t_0))$

hydrogramme



$\ln(t - t_0)$

$\ln(q/q_0)$

# METHODE DES MOINDRES CARRÉS POUR ESTIMER $\hat{a}$ (HYDROGRAMME)

$$y = B + A \cdot x$$

$y = \ln(q/q_0)$	$x = \ln(t - t_0)$	$y^2$	$x^2$	$x \cdot y$	$B + A \cdot x$	$(y - (B + A \cdot x))^2$	$(x - x_{\text{moy}})^2$
-0,31044359	-2,90042215	0,096375225	8,412448673	0,900417476	0,143784584	0,206323237	4,059209843
-0,50430691	-2,63572959	0,25432546	6,947070451	1,329216645	-0,20394204	0,090219054	3,062694309
-0,63333471	-2,5051094	0,40112855	6,275573096	1,586603774	-0,37553778	0,066465644	2,622570781
-0,73870762	-2,31939225	0,545688943	5,379580387	1,713352717	-0,61951441	0,014207021	2,055547806
-0,94007737	-2,16282318	0,883745458	4,677804106	2,03221123	-0,82519919	0,013196996	1,631109848
-1,06267969	-2,02748183	1,129288124	4,110682563	2,154563761	-1,00299712	0,003562009	1,303724956
-1,18263901	-1,90829331	1,398635017	3,641583349	2,2568221	-1,15957508	0,000531945	1,045750106
-1,28582324	-1,80180983	1,653341409	3,246518646	2,31680895	-1,29946243	0,000186028	0,839304722
-1,36496056	-1,70558179	1,863117336	2,909009247	2,328051881	-1,4258772	0,003710837	0,672248672
-1,43816397	-1,61780618	2,068315594	2,617296833	2,326670551	-1,54118802	0,010613956	0,536017425
-1,58810411	-1,53711727	2,522074675	2,362729491	2,441102254	-1,64718905	0,003491029	0,424378238
-1,61795708	-1,46245574	2,617785102	2,138776781	2,366190608	-1,7452719	0,016209064	0,332677091
-1,66447709	-1,39298336	2,770483991	1,940402649	2,318588897	-1,83653776	0,029604872	0,257362718
-1,71326726	-1,32802547	2,935284692	1,763651637	2,275262546	-1,92187295	0,043516334	0,195674757
-1,80027863	-1,26703095	3,241003158	1,605367434	2,281008751	-2,00200144	0,04069209	0,145433072
-2,00094933	-1,20954386	4,003798217	1,462996351	2,420235976	-2,07752223	0,005863409	0,104891641
-2,00094933	-1,15518265	4,003798217	1,334446957	2,31146195	-2,14893655	0,021900218	0,072634875
-2,0464117	-1,10362484	4,187800858	1,217987789	2,258470789	-2,21666805	0,028987223	0,047502538
-2,09403975	-1,05459541	4,385002483	1,112171485	2,208364717	-2,28107801	0,034983309	0,02853442
-2,25226376	-1,00785793	5,072692032	1,015777616	2,269961898	-2,34247703	0,008138435	0,014928897
-2,31110426	-0,96320766	5,341202888	0,927768997	2,226073325	-2,4011341	0,008105372	0,006011458
-2,25226376	-0,92046611	5,072692032	0,847257863	2,073132463	-2,45728367	0,042033164	0,001210486
-2,34187592	-0,87947677	5,484382805	0,773479383	2,059625459	-2,51113137	0,028647409	3,84066E-05
-2,51177495	-0,8401016	6,309013413	0,7057707	2,11014616	-2,56285853	0,002609532	0,00207685
-2,40641444	-0,80221828	5,790830443	0,643554174	1,930469658	-2,61262584	0,042523143	0,006964868
-2,54951528	-0,76571788	6,500028166	0,586323873	1,952209437	-2,66057642	0,012334577	0,014389487
-2,6721176	-0,73050297	7,140212483	0,533634595	1,951989856	-2,70683824	0,001205523	0,024078069

x moy =	-0,885674074
y moy =	-2,503031885
Som x =	-49,59774812
Som x^2 =	73,48770489
(Som x)^2 =	2459,936618
Som y =	-140,1697856
Som y^2 =	404,1117647
(Som y)^2 =	19647,56879
Som(x*y) =	85,31133373
(Som x)*(Som y) =	6952,105719
Som((x - x moy)^2) =	29,56026528
n =	56

-2,50959867	-0,70151544	6,298085501	0,492123908	1,76052221	-2,74491917	0,055375736	0,033914402
-2,42101324	-0,66358838	5,861305091	0,440349544	1,606556263	-2,79474394	0,139674638	0,049322052
-2,6721176	-0,63173856	7,140212483	0,399093607	1,688079723	-2,83658506	0,027049543	0,064483244
-2,6721176	-0,60087191	7,140212483	0,361047053	1,605600409	-2,87713457	0,042031957	0,08111227
-2,76308938	-0,57092955	7,634662927	0,325960555	1,577529387	-2,91646985	0,023525567	0,099064111
-2,6721176	-0,54185774	7,140212483	0,293609809	1,447907602	-2,95466149	0,079831047	0,11820967
-2,91724006	-0,51360727	8,510289572	0,26379243	1,49831571	-2,99177413	0,005555327	0,138433702
-2,76308938	-0,48613302	7,634662927	0,23632531	1,343228976	-3,02786706	0,070107217	0,159633053
-3,16855449	-0,45939346	10,03973755	0,211042347	1,455613195	-3,06299482	0,011142844	0,181715162
-3,16855449	-0,43335032	10,03973755	0,187792497	1,373094091	-3,09720769	0,005090366	0,204596778
-2,86317284	-0,40796824	8,197758709	0,166438088	1,168083594	-3,13055212	0,071491679	0,228202857
-3,16855449	-0,3832145	10,03973755	0,146853356	1,214236037	-3,16307111	3,00675E-05	0,252465615
-3,24266246	-0,35905874	10,51485984	0,128923179	1,164306298	-3,19480453	0,002290381	0,277323706
-3,32270517	-0,33547274	11,04036964	0,11254196	1,11467701	-3,22578946	0,009392655	0,302721502
-3,40971655	-0,31243025	11,62616692	0,097612659	1,065298582	-3,25606038	0,023610216	0,328608481
-3,16855449	-0,28990677	10,03973755	0,084045936	0,918585404	-3,28564947	0,013711235	0,354938673
-3,16855449	-0,26787945	10,03973755	0,071759399	0,848790632	-3,31458677	0,021325426	0,381670193
-3,61038724	-0,24632689	13,03489603	0,060676937	0,889335465	-3,34290036	0,07154923	0,408764815
-3,50502673	-0,22522906	12,28521235	0,05072813	0,789433882	-3,37061658	0,018066087	0,436187609
-3,86170167	-0,20456717	14,91273979	0,04184727	0,789977381	-3,39776011	0,215241772	0,463906609
-3,72817028	-0,18432356	13,89925361	0,033975176	0,687189631	-3,42435413	0,092304248	0,491892533
-3,72817028	-0,16448164	13,89925361	0,027054211	0,613215571	-3,45042047	0,077144957	0,520118517
-3,72817028	-0,14502578	13,89925361	0,021032476	0,540680787	-3,47597964	0,063600118	0,548559896
-3,72817028	-0,12594123	13,89925361	0,015861193	0,46953034	-3,50105101	0,051583161	0,577193993
-3,86170167	-0,10721409	14,91273979	0,011494861	0,414028823	-3,52565285	0,112928807	0,605999944
-3,72817028	-0,08883122	13,89925361	0,007890985	0,331177904	-3,54980243	0,031815089	0,634958532
-3,86170167	-0,07078019	14,91273979	0,005009835	0,273331961	-3,57351607	0,08305094	0,664052043
-3,61038724	-0,05304922	13,03489603	0,00281422	0,191528244	-3,59680923	0,000184362	0,693264133
-3,86170167	-0,01850347	14,91273979	0,000342379	0,0714549	-3,64219198	0,048184502	0,751984841

<p><b>Regression: <math>y = B + A \cdot x</math></b></p> <p><math>A = (\text{Som } (x \cdot y) - ((\text{Som } x) \cdot (\text{Som } y)) / n) / (\text{Som } x^2 - ((\text{Som } x)^2 / n))</math></p> <p><b>A = -1,31370307</b></p> <p><math>B = (y \text{ moy}) - A \cdot (x \text{ moy})</math></p> <p><b>B = -3,66654463</b></p> <p><b>Ecart-type SIG<sup>2</sup> = <math>(\text{Som}((y - (B + A \cdot x))^2)) / (n - 2)</math></b></p> <p><b>SIG<sup>2</sup> = 0,041606493</b></p>
<p><b>Ecart-type de A (SIG<sup>2</sup> A):</b></p> <p><math>\text{SIG}^2 A = (1/n + (x \text{ moy})^2 / (\text{Som}(x - x \text{ moy})^2)) \cdot \text{SIG}^2</math></p> <p><b>SIG<sup>2</sup> A = 0,001847053</b></p>
<p><b>Ecart-type de a (SIG<sup>2</sup> a):</b></p> <p><math>A = -a / (a - 1)</math> donc <math>a = A / (1 + A) = f(A)</math></p> <p>Si A suit une loi normale N( A moy, SIG<sup>2</sup> A), alors a suit une N( f(A), SIG<sup>2</sup> a) avec <math>\text{SIG}^2 a = (\text{SIG}^2 A) \cdot (f(A))^2</math></p> <p><math>f(A) = 1 / (1 + A)^2 = 10,16160858</math></p> <p><b>SIG<sup>2</sup> a = 0,190723568 et SIG a = 0,436719095</b></p>
<p><b>Intervalle de confiance:</b></p> <p>Ecart-type inconnu et <math>n &gt; 30</math> donc:</p> <p><math>\text{IC} = a \pm z \cdot (\text{SIG } a / (\text{Racine } (n)))</math> avec <math>a = 4,19</math> et <math>z = 1,96</math> pour 5% d'erreur</p> <p><math>\text{IC} = 4,19 \pm 1,96 \cdot 0,43671909 / \text{racine } (56)</math></p> <p>Borne inf: 4,075616274</p> <p>Borne sup: 4,304383726</p> <p><b>IC = [4,076 ; 4,304]</b></p>

## COMPARAISON MODELE - EXPERIENCE HYDROGRAMME

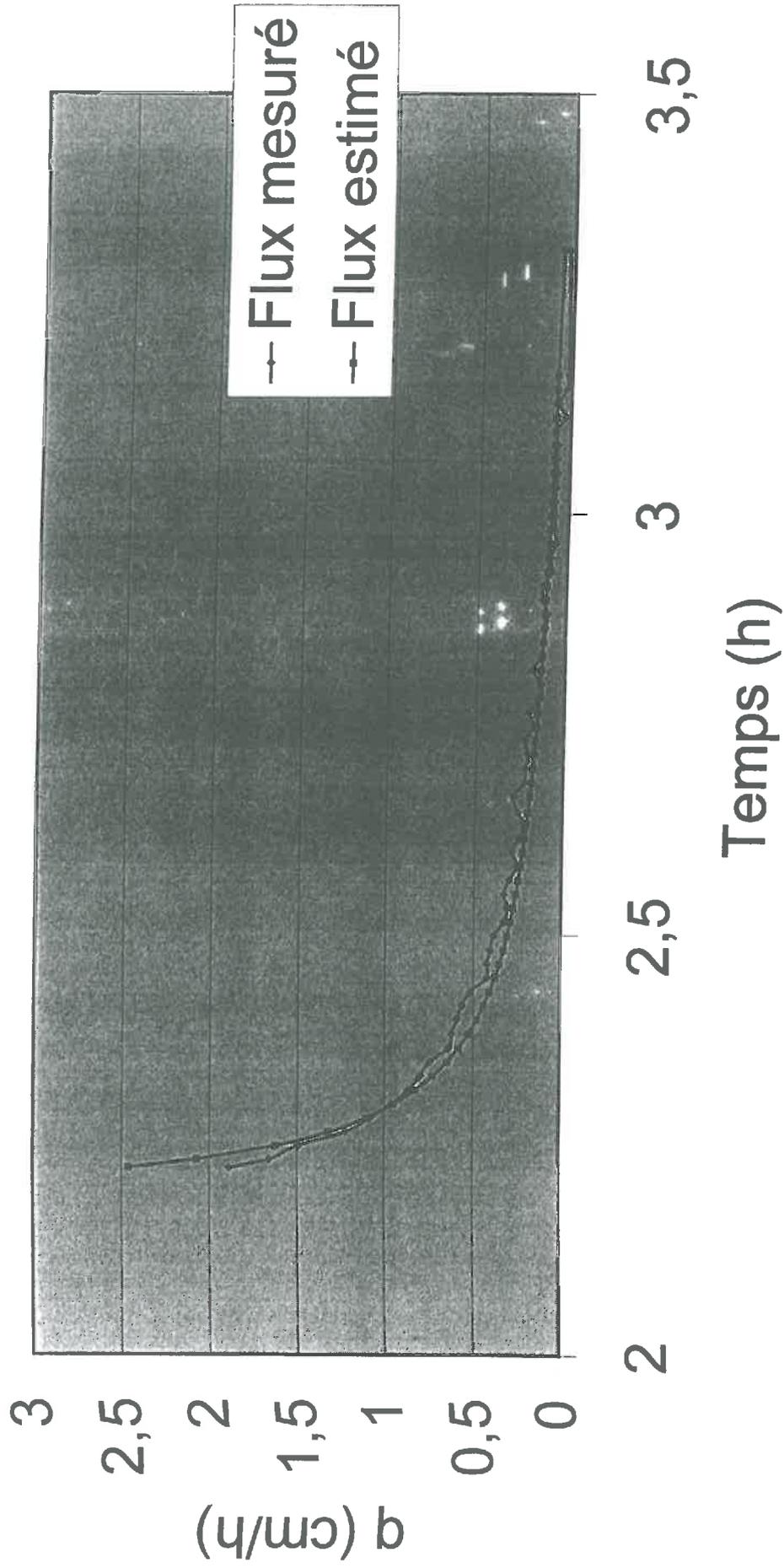
Temps	Flux mesuré	Flux estimé
2,221666663	1,890282132	2,461982839
2,231666663	1,661442006	2,073776448
2,248333333	1,495297806	1,624816185
2,264999997	1,222570533	1,322746043
2,281666663	1,081504702	1,107286002
2,298333333	0,959247649	0,946801345
2,314999997	0,865203762	0,823202274
2,331666663	0,799373041	0,725446392
2,348333333	0,742946708	0,646437395
2,364999997	0,639498433	0,581421131
2,381666663	0,620689655	0,527101158
2,398333333	0,592476489	0,481124765
2,414999997	0,564263323	0,441770905
2,431666663	0,517241379	0,407753547
2,448333333	0,423197492	0,378093738
2,464999997	0,423197492	0,352034023
2,481666663	0,404388715	0,328979794
2,498333333	0,385579937	0,30845821
2,514999997	0,329153605	0,290088877
2,531666663	0,310344828	0,273562546
2,548333333	0,329153605	0,258625407
2,564999997	0,300940439	0,245067335
2,581666663	0,253918495	0,232712981
2,598333333	0,282131661	0,221414949
2,614999997	0,244514107	0,211048499
2,631666663	0,21630094	0,201507406
2,645833333	0,254471695	0,193978089
2,664999997	0,278042797	0,184550002
2,681666663	0,21630094	0,176987538
2,698333333	0,21630094	0,169954339
2,714999997	0,197492163	0,163398914
2,731666663	0,21630094	0,157276105
2,748333333	0,169278997	0,151546158
2,764999997	0,197492163	0,146173946
2,781666663	0,131661442	0,141128322
2,798333333	0,131661442	0,13638158
2,814999997	0,178683386	0,131908996
2,831666663	0,131661442	0,127688445
2,848333333	0,122257053	0,12370007
2,864999997	0,112852665	0,119926004
2,881666663	0,103448276	0,116350129
2,898333333	0,131661442	0,112957869
2,914999997	0,131661442	0,109736014
2,931666663	0,084639498	0,106672566
2,948333333	0,094043887	0,103756603
2,964999997	0,065830721	0,100978161
2,981666663	0,07523511	0,098328139
2,998333333	0,07523511	0,095798202

$$q = q_0 \cdot [tw / (a \cdot (t - t_0))]^{a / (a - 1)}$$

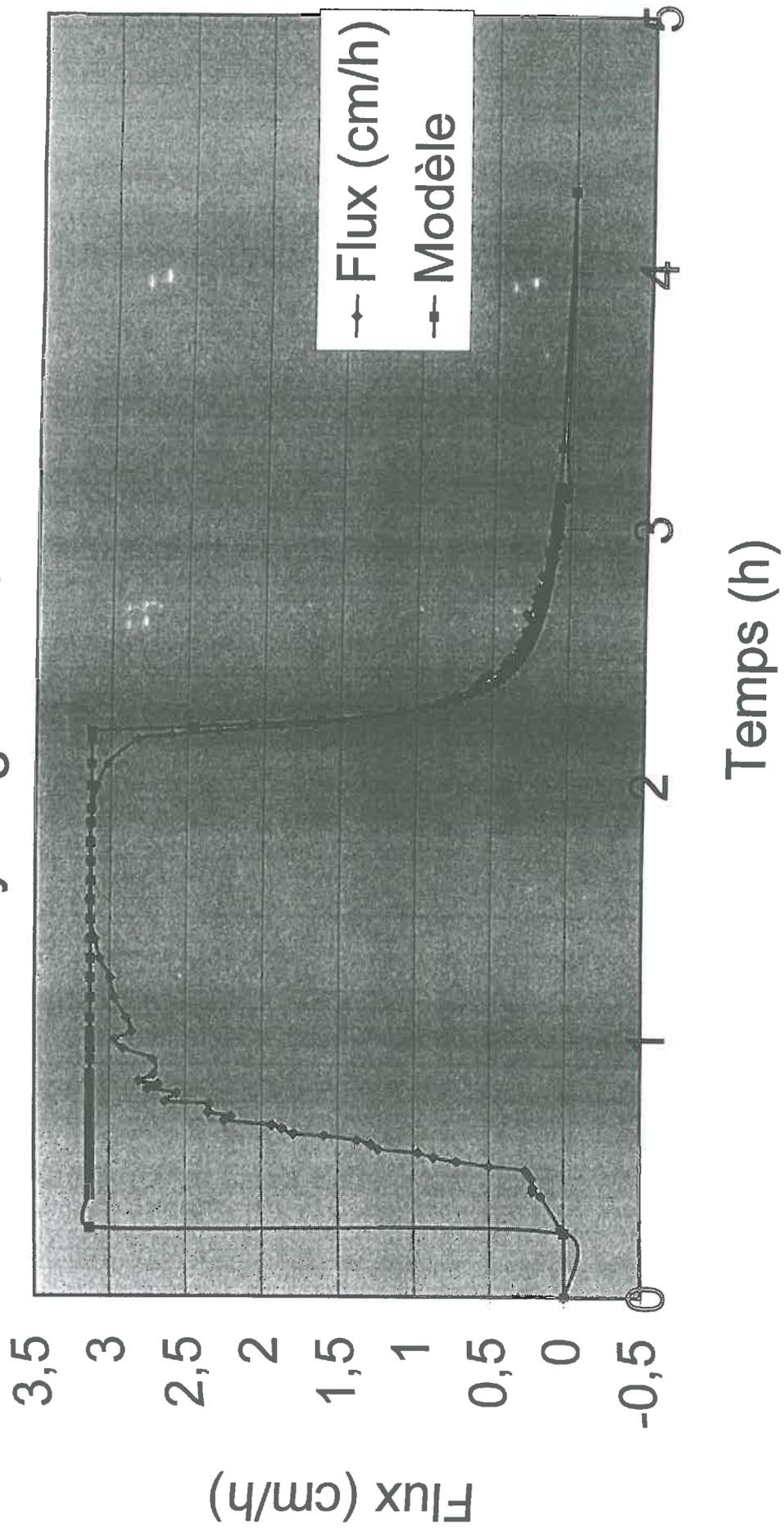
$tw = 0,25 \text{ h}$   
 $a = 4,1878$   
 $q_0 = 3,13 \text{ cm/h}$   
 $t_0 = 2,15 \text{ h}$

3,014999997	0,07523511	0,093380705
3,031666663	0,07523511	0,091068627
3,048333333	0,065830721	0,088855506
3,064999997	0,07523511	0,086735387
3,081666663	0,065830721	0,08470277
3,098333333	0,084639498	0,082752576
3,114999997	0,028213166	0,0808801
3,131666663	0,065830721	0,07908098
3,148333333	0,028213166	0,077351171
3,164999997	0,018808777	0,075686909
3,314999997	0,028213166	0,063151379

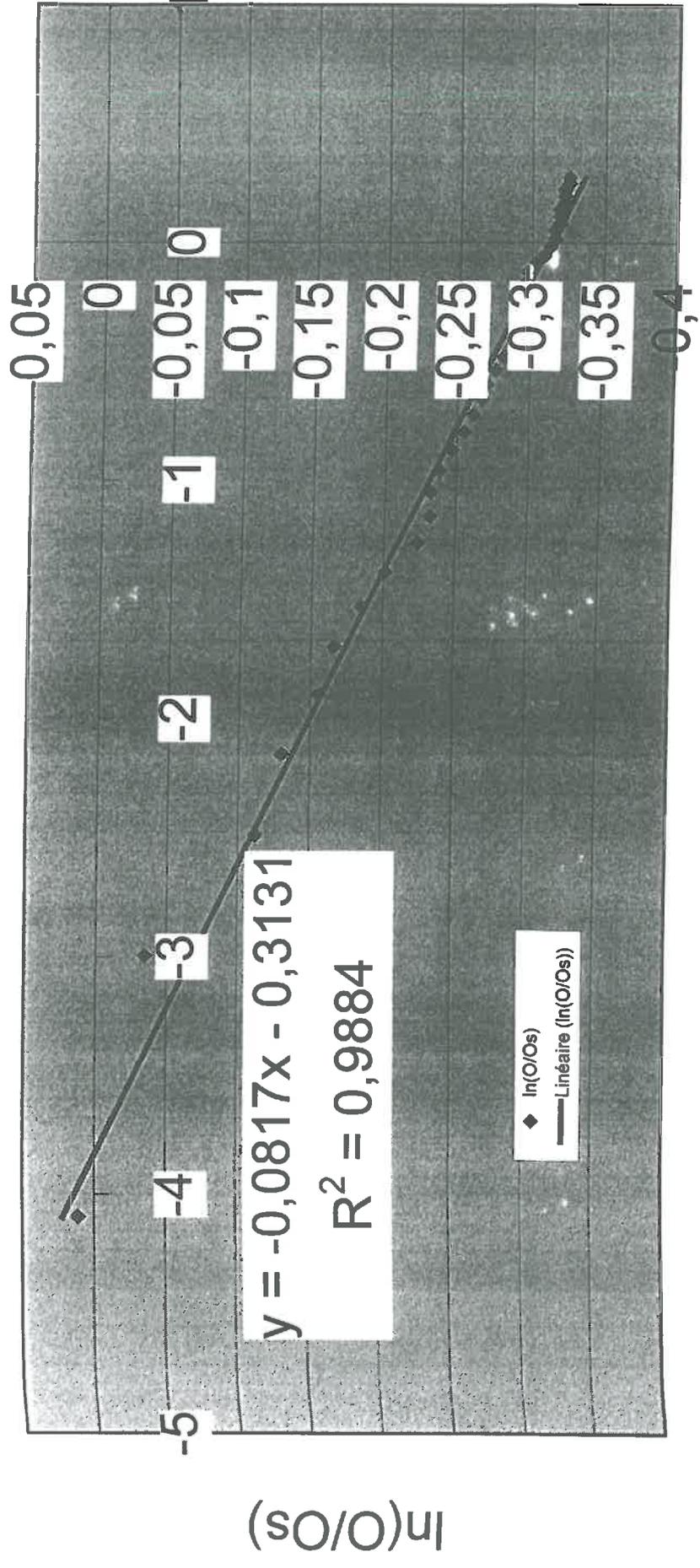
Comparaison modèle -expérience  
courbe de tarissement de l'hydrogramme



# Comparaison modèle - expérience de l'hydrogramme



Linéarisation de  $\ln(O/O_s) = f(\ln(t - t_0))$   
 Teneur en eau - TDR



# METHODE DES MOINDRES CARRÉS POUR ESTIMER $\hat{a}$ (TENEUR EN EAU, TDR)

$$y = B + A \cdot x$$

$y = \ln(O/Os)$	$x = \ln(t - t_0)$	$y^2$	$x^2$	$x \cdot y$	$B + A \cdot x$	$(y - (B + A \cdot x))^2$	$(x - x \text{ moy})^2$
0,011198325	-4,09434456	0,000125402	16,76365739	-0,0458498	0,021407951	0,000104236	11,49660868
-0,03436764	-2,99573227	0,001181135	8,974411855	0,102956259	-0,06834867	0,00115471	5,253505321
-0,11188828	-2,48490665	0,012518988	6,174761058	0,278031935	-0,11008313	3,25858E-06	3,172769696
-0,12967782	-2,14843441	0,016816338	4,615770428	0,278604298	-0,13757291	6,23324E-05	2,087316383
-0,15565331	-1,89711998	0,024227953	3,599064237	0,295293005	-0,1581053	6,01224E-06	1,424299881
-0,16623542	-1,69644929	0,027634215	2,877940192	0,282009959	-0,17450009	6,83048E-05	0,985591597
-0,18502792	-1,5293952	0,034235331	2,339049692	0,282980811	-0,18814841	9,73748E-06	0,68180621
-0,20142173	-1,38629436	0,040570713	1,921812056	0,279229806	-0,19983975	2,50265E-06	0,465962871
-0,22370677	-1,26113122	0,05004472	1,590451949	0,282123595	-0,21006558	0,000186082	0,310752273
-0,23219339	-1,14990558	0,053913769	1,32228285	0,267000472	-0,21915271	0,000170059	0,199117601
-0,23219339	-1,04982212	0,053913769	1,102126493	0,243761755	-0,22732953	2,36571E-05	0,119814626
-0,23789141	-0,95885035	0,056592322	0,919393987	0,228102259	-0,23476193	9,79365E-06	0,065112094
-0,24649978	-0,87546874	0,060762143	0,76644551	0,215802853	-0,2415742	2,42613E-05	0,029511497
-0,25518291	-0,7985077	0,065118315	0,637614541	0,203765514	-0,24786192	5,35968E-05	0,008992362
-0,26101383	-0,72704873	0,068128217	0,528599859	0,189769771	-0,25370012	5,34903E-05	0,000546115
-0,26687894	-0,66035736	0,071224371	0,43607184	0,176235475	-0,2591488	5,97551E-05	0,001876819
-0,26982446	-0,597837	0,072805237	0,357409079	0,161311043	-0,26425672	3,09997E-05	0,011202662
-0,27574163	-0,5389965	0,076033448	0,290517228	0,148623775	-0,26906399	4,4591E-05	0,027120533
-0,28169403	-0,48342665	0,079351527	0,233701326	0,136178401	-0,27360404	6,54479E-05	0,048511375
-0,28768207	-0,43078292	0,082760975	0,185573921	0,123928522	-0,27790504	9,55904E-05	0,074472616
-0,29068959	-0,3807725	0,08450044	0,144987693	0,110686602	-0,28199089	7,56675E-05	0,104269017
-0,29068959	-0,33314445	0,08450044	0,110985222	0,096841624	-0,2858821	2,3112E-05	0,137296322
-0,29370619	-0,28768207	0,086263324	0,082760975	0,084494005	-0,28959637	1,68906E-05	0,173053968
-0,29370619	-0,24419696	0,086263324	0,059632156	0,071722158	-0,29314911	3,10337E-07	0,211124324
-0,29673191	-0,20252426	0,088049825	0,041016078	0,060095411	-0,29655377	3,1734E-08	0,251156701
-0,29673191	-0,16251893	0,088049825	0,026412402	0,048224552	-0,2998222	9,54993E-06	0,292854904
-0,29673191	-0,12405265	0,088049825	0,01538906	0,036810379	-0,3029649	3,88502E-05	0,335967437

x moy =	-0,703679629
y moy =	-0,255589149
Som x =	-28,14718514
Som x^2 =	56,42359758
(Som x)^2 =	792,2640313
Som y =	-10,22356594
Som y^2 =	2,860461118
(Som y)^2 =	104,5213006
Som(x*y) =	4,201607847
(Som x)*(Som y) =	287,7646034
Som((x - x moy)^2) =	36,61699679
n =	40

-0,30281095	-0,08701138	0,091694474	0,00757098	0,026347998	-0,30599117	1,01138E-05	0,380279734
-0,30892718	-0,05129329	0,095436003	0,002631002	0,015845893	-0,30890934	3,1838E-10	0,425607931
-0,31199938	-0,01680712	0,097343613	0,000282479	0,00524381	-0,31172686	7,42681E-08	0,471793847
-0,31508105	0,016529302	0,099276066	0,000273218	-0,00520807	-0,31445044	3,9766E-07	0,518700906
-0,31508105	0,048790164	0,099276066	0,00238048	-0,01537286	-0,31708616	4,02047E-06	0,566210791
-0,31817224	0,080042708	0,101233574	0,006406835	-0,02546737	-0,31963949	2,15282E-06	0,614220703
-0,31817224	0,110348057	0,101233574	0,012176694	-0,03510969	-0,32211544	1,55488E-05	0,662641075
-0,31817224	0,139761942	0,101233574	0,019533401	-0,04446837	-0,32451855	4,02757E-05	0,711393686
-0,32127302	0,168335315	0,103216351	0,028336778	-0,05408159	-0,326853	3,11362E-05	0,760410064
-0,32127302	0,196114879	0,103216351	0,038461046	-0,06300642	-0,32912259	6,16157E-05	0,809630158
-0,32127302	0,223143551	0,103216351	0,049793044	-0,07169	-0,33133083	0,00010116	0,859001209
-0,32438344	0,24946086	0,105224616	0,06223072	-0,08092097	-0,33348095	8,27647E-05	0,908476793
-0,32438344	0,27510329	0,105224616	0,07568182	-0,08923895	-0,33557594	0,000125272	0,958016005

<p><b>Regression: <math>y = B + A \cdot x</math></b></p> <p><math>A = \frac{(\text{Som } (x \cdot y) - ((\text{Som } x) \cdot (\text{Som } y)) / n)}{(\text{Som } x^2 - ((\text{Som } x)^2 / n))}</math></p> <p><b>A = -0,08172454</b></p> <p><math>B = (\text{y moy}) - A \cdot (\text{x moy})</math></p> <p><b>B = -0,313097043</b></p> <p><b>Ecart-type <math>\text{SIG}^2 = \frac{(\text{Som}((y - (B + A \cdot x))^2))}{(n-2)}</math></b></p> <p><b><math>\text{SIG}^2 = 7,54569\text{E-05}</math></b></p>
<p><b>Ecart-type de A (<math>\text{SIG}^2 A</math>):</b></p> <p><math>\text{SIG}^2 A = \frac{1/n + (\text{x moy})^2 / (\text{Som}(x - \text{x moy})^2)}{\text{SIG}^2}</math></p> <p><b><math>\text{SIG}^2 A = 2,90681\text{E-06}</math></b></p>
<p><b>Ecart-type de a (<math>\text{SIG}^2 a</math>):</b></p> <p><math>A = -a/(a - 1)</math> donc <math>a = (A - 1)/A = f(A)</math></p> <p>Si A suit une loi normale <math>N(A \text{ moy}, \text{SIG}^2 A)</math>, alors a suit une <math>N(f(A), \text{SIG}^2 a)</math> avec <math>\text{SIG}^2 a = (\text{SIG}^2 A) \cdot (f(A))^2</math></p> <p><math>f(A) = 1/A^2 = 149,7252426</math></p> <p><b><math>\text{SIG}^2 a = 0,065163937</math> et <math>\text{SIG } a = 0,25527228</math></b></p> <p><b>Intervalle de confiance:</b></p> <p>Ecart-type inconnu et <math>n &gt; 30</math> donc:</p> <p><math>\text{IC} = a \pm z \cdot (\text{SIG } a) / (\text{Racine } (n))</math> avec <math>a = 13,24</math> et <math>z = 1,96</math> pour 5% d'erreur</p> <p><math>\text{IC} = 4,19 \pm 1,96 \cdot 0,43671909 / \text{racine } (40)</math></p> <p>Borne inf: 13,1608903</p> <p>Borne sup: 13,3191097</p> <p><b><math>\text{IC} = [13,161 ; 13,319]</math></b></p>

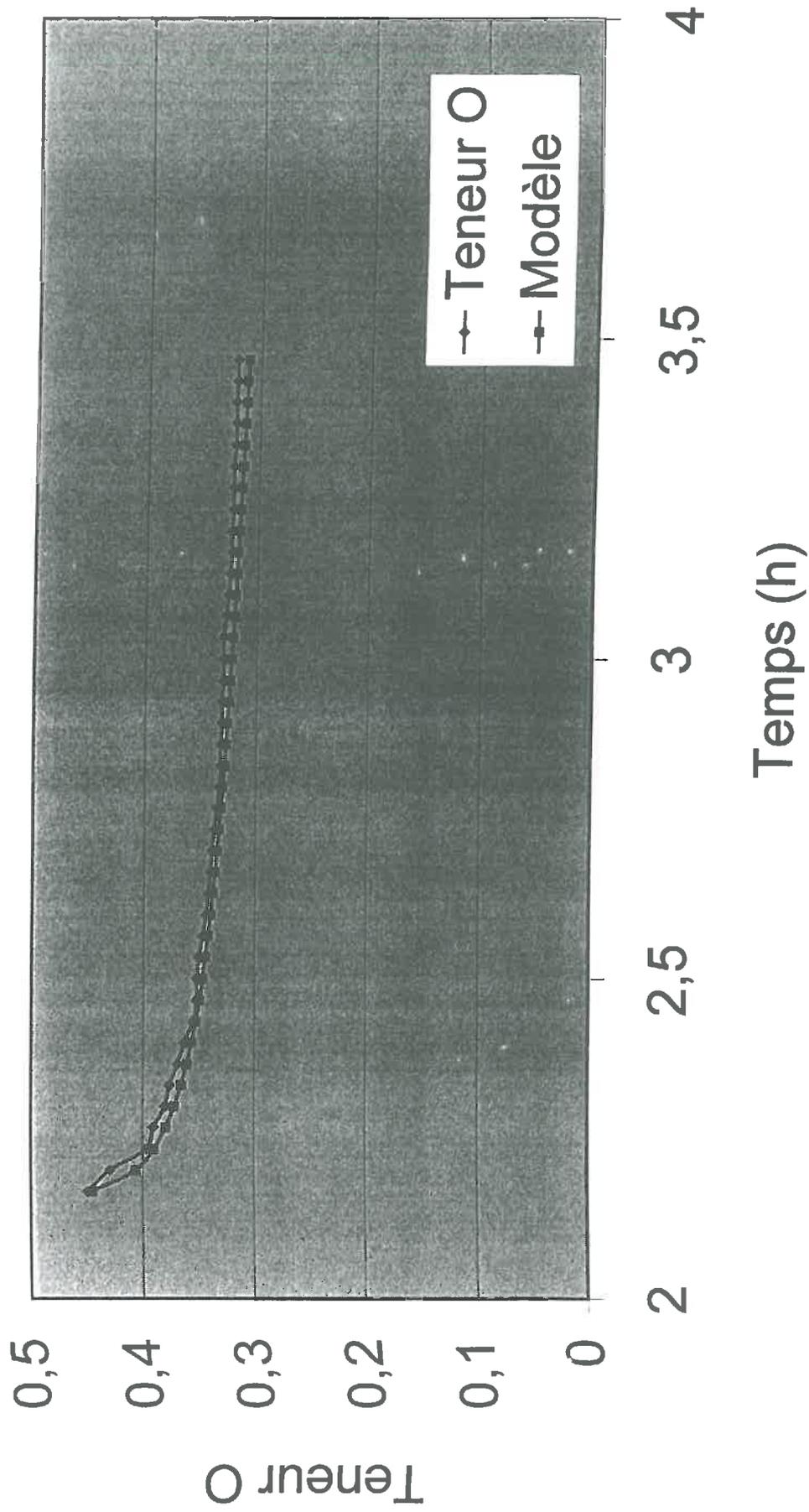
## COMPARAISON MODELE - EXPERIENCE TENEUR EN EAU VOLUMIQUE - TDR

Temps (h)	Teneur O	Modèle
2,166666667	0,449	0,444718918
2,2	0,429	0,406541418
2,233333333	0,397	0,389923809
2,266666667	0,39	0,379350879
2,3	0,38	0,371641318
2,333333333	0,376	0,365598009
2,366666667	0,369	0,360642107
2,4	0,363	0,35645027
2,433333333	0,355	0,352823844
2,466666667	0,352	0,34963221
2,5	0,352	0,346784987
2,533333333	0,35	0,344217099
2,566666667	0,347	0,341880165
2,6	0,344	0,339737264
2,633333333	0,342	0,337759589
2,666666667	0,34	0,335924248
2,7	0,339	0,334212751
2,733333333	0,337	0,332609956
2,766666667	0,335	0,331103311
2,8	0,333	0,329682296
2,833333333	0,332	0,328338011
2,866666667	0,332	0,327062861
2,9	0,331	0,325850312
2,933333333	0,331	0,324694707
2,966666667	0,33	0,323591112
3	0,33	0,322535202
3,033333333	0,33	0,321523163
3,066666667	0,328	0,320551617
3,1	0,326	0,319617558
3,133333333	0,325	0,318718296
3,166666667	0,324	0,31785142
3,2	0,324	0,317014759
3,233333333	0,323	0,316206347
3,266666667	0,323	0,315424405
3,3	0,323	0,314667314
3,333333333	0,322	0,313933598
3,366666667	0,322	0,313221905
3,4	0,322	0,312530998
3,433333333	0,321	0,31185974
3,466666667	0,321	0,311207082

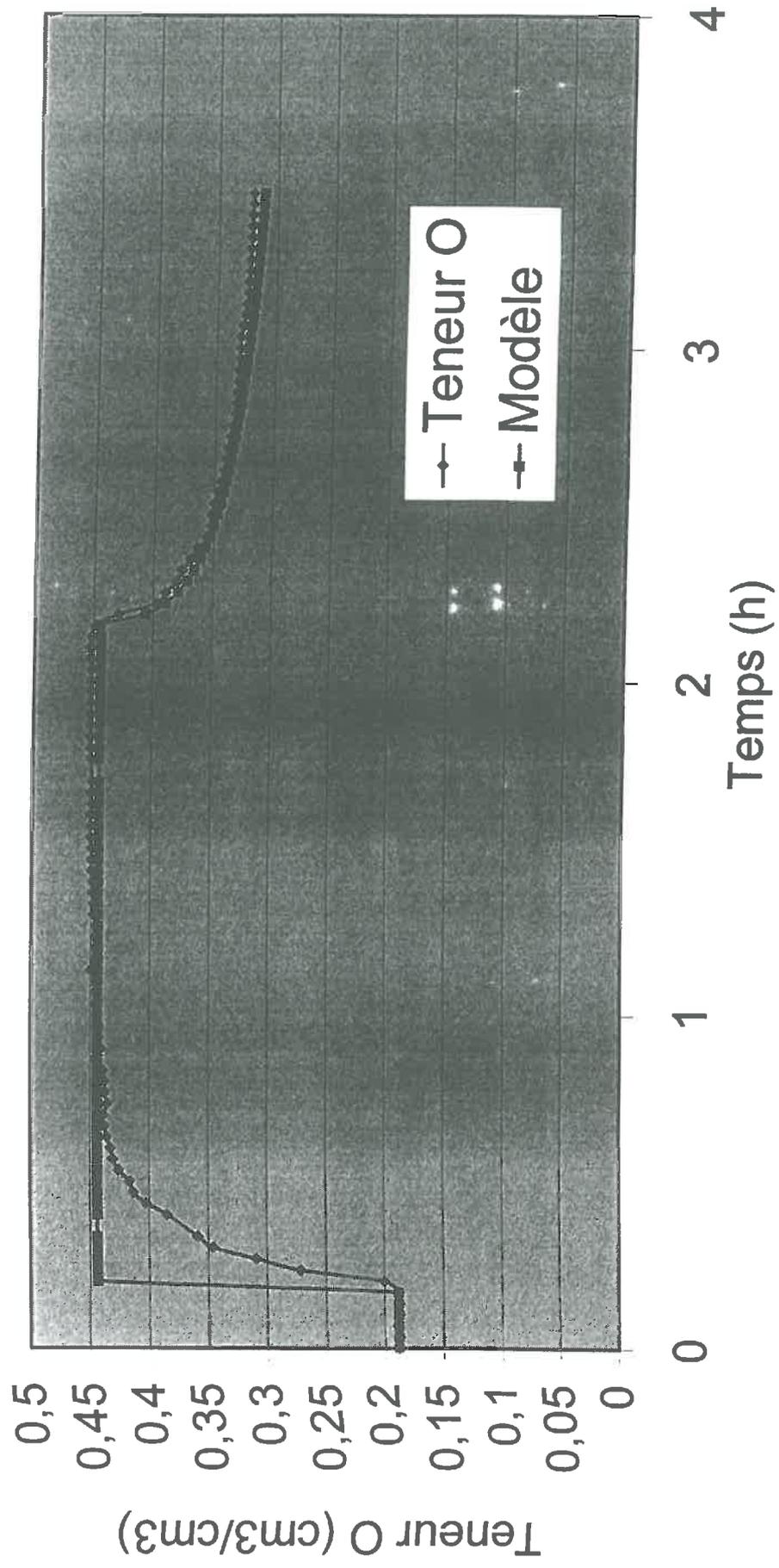
$$O = O_s * [(t dt - t_0) / (t - t_0)]^{1/(a - 1)}$$

$t dt = 2,167 \text{ h}$   
 $t_0 = 2,15 \text{ h}$   
 $O_s = 0,444 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$   
 $a = 13,24$

# Comparaison modèle-expérience TDR



# Comparaison modèle - expérience, TDR - 10 cm de profondeur

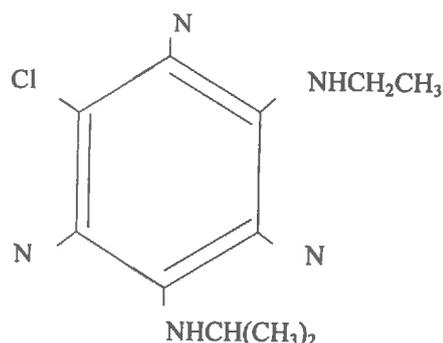


# **ANNEXE 7 :**

## **Propriétés physiques et chimiques des herbicides et des solvants d'extraction**

- Atrazine
- Trifluraline
- Méthanol
- Dichlorométhane

## CARACTERISTIQUES PHYSIQUES ET CHIMIQUES DE : L'ATRAZINE



Nature chimique : herbicide  
 Nomenclature IUPAC : 6-chloro-*N*<sup>2</sup>-éthyl-*N*<sup>4</sup>-isopropyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine  
 Poids moléculaire : 215,7 g  
 Formule moléculaire : C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>ClN<sub>5</sub>

Produit incolore  
 Température de mélange : 175,8 °C  
 Température d'ébullition : 205 °C à 1 atm  
 Pression de vapeur : 3,85.10<sup>-2</sup> mPa (25 °C)

Coefficient de partage entre le n-octanol et l'eau (K<sub>ow</sub>) : logP = 2,5 à 25 °C  
 Constante de Henry : 1,5.10<sup>-4</sup> Pa.m<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>  
 Densité : 1,23 à 22 °C  
 Solubilité dans l'eau : 33 mg/L (pH = 7 et à 22 °C)  
 Solubilité dans le dichlorométhane : 28 mg/L

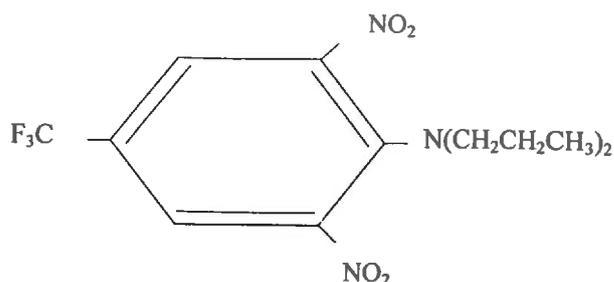
Stabilité : relativement stable en milieu neutre, faiblement acide ou alcalin. Rapidement hydrolysé en dérivé hydroxyde dans les milieux neutres à 70 °C, très acides et très alcalins.  
 pK<sub>a</sub> = 1,7 : base faible

### Toxicologie :

- Par voie orale : - DL<sub>50</sub> pour les rats : 1869 – 3090 mg/kg  
 - DL<sub>50</sub> pour les souris : > 1332 – 3992 mg/kg
- Contact oculaire et cutané : DL<sub>50</sub> pour les rats : > 3100 mg/kg \*
- Inhalation : CL<sub>50</sub> (4 heures) pour les rats : > 5,8 mg/L d'air
- Seuil d'absence d'effets observables : 10 mg/kg pour les rats
- Dose quotidienne acceptable : 0,005 mg/kg
- 

\* moyennement irritant pour la peau et pas irritant pour les yeux chez le lapin

## CARACTERISTIQUES PHYSIQUES ET CHIMIQUES DE : LA TRIFLURALINE



Nature chimique : herbicide  
 Nomenclature IUPAC :  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoro-2,6-dinitro-*N,N*-dipropyl-*p*-toluidine  
 Poids moléculaire : 335,3 g  
 Formule moléculaire :  $C_{13}H_{16}F_3N_3O_4$

Produit à cristaux jaune - orange  
 Température de mélange : 48,5 – 49 °C  
 Température d'ébullition : 96 – 97 °C à 24 Pa  
 Pression de vapeur : 6,1 mPa (25 °C)

Coefficient de partage entre le n-octanol et l'eau ( $K_{ow}$ ) :  $\log P = 4,83$  à 20 °C  
 Constante de Henry :  $15 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$   
 Densité : 1,36 à 22 °C  
 Solubilité dans l'eau : 0,395 mg/L (pH = 7)  
 Solubilité dans le méthanol : 33 - 40 g/L (25 °C)  
 Solubilité dans l'hexane : 50 – 67 g/L (25 °C)

Stabilité : stable à 52 °C. Stable aux hydrolyses à pH = 3,6 et 9 (52° C)  
 Point d'éclair : 151 °C

### Toxicologie :

- Par voie orale :  $DL_{50}$  pour les rats : > 5000 mg/kg
- Contact oculaire et cutané :  $DL_{50}$  pour les rats : > 5000 mg/kg \*
- Inhalation : pour 1 heure chez les rats, à 4,83 mg et 20% de trifluraline dans l'air, il en résulte 2 morts sur 10.
- Seuil d'absence d'effets observables : 813 mg/kg chez les rats  
2,4 mg/kg chez le chien
- Dose quotidienne acceptable : 0,024 mg/kg

\* pas d'irritation pour la peau et légère irritation des yeux chez le lapin

# Méthanol

Note établie par les services techniques et médicaux de l'INRS

## CH<sub>3</sub>-OH

### Numéro CAS

N° 67-56-1

### Numéro CEE

N° 603-001-00-X

### Synonyme

Alcool méthylique

### CARACTERISTIQUES

#### Utilisation [1 à 5]

- Matière première pour la fabrication de l'aldéhyde formique et de l'acide acétique.
- Agent de méthylation en synthèse organique pour la fabrication de nombreux dérivés méthyliques : méthacrylate, téréphtalate, amines, éthers-oxydes, halogénures...
- Solvant dans l'industrie des peintures, vernis, encres, colorants, adhésifs, films.
- Agent d'extraction en chimie organique (purification des essences, des huiles, des graisses, de produits pharmaceutiques).
- Constituant de carburants spéciaux.
- Constituant du méthylène-Régie, dénaturant des alcools.

#### Propriétés physiques [1 à 8]

Le méthanol est un liquide mobile, incolore, volatil, d'odeur plutôt agréable quand il est pur. Les données relatives au seuil de détection olfactive sont discordantes, les chiffres de 5900, 1500, 100 et 3 ppm ayant été trouvés par les différents expérimentateurs.

Le méthanol est miscible à l'eau, le mélange se faisant avec dégagement de chaleur et contraction, et à la plupart des solvants organiques (alcools, éthers, cétones...).

Il dissout les graisses et un grand nombre de matières plastiques et de sels minéraux ; c'est, à cet égard, un meilleur solvant que l'éthanol.

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes :

*Masse molaire* : 32,04

*Point de fusion* : - 97,8 °C

*Point d'ébullition* : 64,5 °C à pression atmosphérique

*Densité (D<sub>20</sub><sup>20</sup>)* : 0,7915

*Densité de vapeur (air = 1)* : 1,11

*Tensions de vapeur :*

3,8 kPa à 0 °C  
12,3 kPa à 20 °C  
34,4 kPa à 40 °C

*Points d'éclair :*

12 °C en coupelle fermée  
16 °C en coupelle ouverte

*Limites d'explosivité en volume % dans l'air :*

limite inférieure : 6,7  
limite supérieure : 36,5

*Température d'auto-inflammation* : 464 °C

*Indice d'évaporation (oxyde de diéthyle = 1)* : 6,3

En France, le méthanol dénaturé par le procédé général doit contenir 3,5 % de méthylène-Régie (mélange complexe qui donne un goût et une odeur désagréables, obtenu par carbonisation du bois et contenant 65 % de méthanol, des cétones et des impuretés pyrogénées) et 1 % de 2-propanol. Des procédés spéciaux de dénaturation peuvent être autorisés pour des usages particuliers.

#### Propriétés chimiques [2, 4 à 7, 9]

Dans les conditions normales d'emploi, le méthanol est un produit chimiquement stable. Il possède les propriétés générales des alcools primaires (réactions d'oxydation, de déshydrogénation, de déshydratation et d'estérification). La mobilité de son groupe hydroxyle étant la plus élevée de la série, sa capacité réactionnelle est particulièrement grande.

Une oxydation brutale (par exemple combustion) le transforme en dioxyde de carbone et eau alors qu'une oxydation ménagée conduit à l'aldéhyde puis à l'acide formiques.

Le méthanol peut réagir vivement avec les oxydants puissants tels que les mélanges

F - Facilement inflammable

T - Toxique

## METHANOL

R11	- Très inflammable
R23/25	- Toxique par inhalation et ingestion
S 2	- Conserver hors de la portée des enfants
S 7	- Conserver le récipient bien fermé
S16	- Conserver à l'écart de toute source d'ignition. Ne pas fumer.
S24	- Éviter le contact avec la peau

nitro-chromiques ou sulfo-chromiques, l'acide nitrique, les perchlorates, les peroxydes, les hypochlorites alcalins, le brome, le chlore et, d'une manière générale, tous les composés organiques ou minéraux riches en oxygène et instables.

La réaction avec les métaux alcalins donne un méthylate avec dégagement d'hydrogène et peut être brutale. La plupart des autres métaux sont insensibles au méthanol, à l'exception du plomb, de l'aluminium et du magnésium.

### Récipients de stockage

Le stockage du méthanol s'effectue généralement dans des récipients en acier, l'aluminium et certaines matières plastiques sont à éviter.

Le verre est utilisable pour de petites quantités ; dans ce cas, les récipients seront protégés par une enveloppe métallique plus résistante, convenablement ajustée.

### Méthodes de détection et de détermination dans l'air

Appareils à réponse instantanée : appareil Draeger équipé du tube réactif alcool 1/3a ; pompe Gastec équipée du tube 111 L ; toximètre MSA équipé du tube R 839 (les tubes colorimétriques ne sont pas sélectifs : tous les alcools et d'autres solvants réagissent également).

Prélèvement sur gel de silice, désorption à l'eau, puis analyse par chromatographie en phase gazeuse avec détection par ionisation de flamme [10, 11].

## RISQUES

### Risques d'incendie [1 à 4, 7, 8]

Le méthanol est un liquide facilement inflammable (point d'éclair : 12 °C en cuvette fermée) dont les vapeurs peuvent former des mélanges explosifs avec l'air dans les limites de 6,7 à 36,5 % en volume. Les solutions aqueuses peuvent aussi s'enflammer aisément.

D'autre part, les oxydants puissants peuvent réagir vivement avec le méthanol.

Les feux de méthanol se caractérisent par des flammes importantes très peu visibles dans la lumière du jour, un faible dégagement de fumées et un rayonnement thermique intense.

Les agents d'extinction préconisés sont les suivants : mousses spéciales pour liquides polaires, poudres, dioxyde de carbone. En général, l'eau n'est pas recommandée car elle peut favoriser la propagation de l'incendie. On pourra toutefois utiliser sous forme pulvérisée pour éteindre un feu peu important ou pour refroidir les récipients exposés au feu et disperser les vapeurs.

## Pathologie-Toxicologie

### Toxicité expérimentale

#### Aiguë [12 à 18]

La plupart des animaux de laboratoire sont peu sensibles à l'action du méthanol. Chez la souris, le rat, le cobaye, le lapin, le chat et le chien, les DL50 par voie orale sont comprises entre 6 et 14 g/kg ; chez le lapin, la DL50 par voie percutanée est voisine de 16 g/kg ; la CL50 par inhalation est de 65000 ppm pour une exposition de 4 heures chez le chat, de 100 000 ppm pour une exposition de 1,5 heure chez la souris.

Pour toutes ces espèces et quelle que soit la voie d'administration, les symptômes observés traduisent essentiellement une action au niveau du système nerveux central : somnolence suivie d'une excitation, ataxie, paralysie partielle, narcose, convulsions et troubles respiratoires (tachypnée). En cas d'inhalation, y est associée une irritation des muqueuses des voies aériennes supérieures. La mort peut survenir par défaillance respiratoire. L'examen anatomo-pathologique révèle des œdèmes et des lésions dégénératives multiples du tissu myocardique, des parenchymes hépatique et rénal et du système nerveux (fibres optiques et cellules ganglionnaires, système nerveux central).

Mais cette symptomatologie, l'horaire de son développement et les doses toxiques pour ces espèces diffèrent nettement de ce que l'on observe chez l'homme. En revanche, les études réalisées sur singes Rhésus ont montré que cette espèce était, à ces points de vue, beaucoup plus proche de l'homme :

– on observe chez ce singe, en plus des effets narcotiques propres à tous les alcools, deux types d'actions qui caractérisent chez l'homme la toxicité du méthanol : d'une part, des troubles visuels avec anomalies du fond d'œil pouvant entraîner une cécité totale et, d'autre part, le développement d'une acidose métabolique sévère ;

– il existe une période de latence asymptotique de 8 à 12 heures ;

– la sensibilité de cette espèce est plus grande que celle des non-primates : DL50 par voie orale voisine de 2 à 3 g/kg, concentration de 1 000 ppm létale pour certains animaux.

Localement, chez le lapin, le méthanol n'est que faiblement irritant pour la peau et pour l'œil. Le produit pur provoque une rougeur de la conjonctive chez tous les animaux, une opacité cornéenne modérée et réversible pour 50 % d'entre eux. Une solution aqueuse à 25 % est sans effet.

#### Subaiguë et chronique [12, 14]

Des rats ont reçu pendant 6 mois 1 % de méthanol dans leur eau de boisson sans qu'apparaisse d'atteinte particulière, clinique ou biologique. L'administration orale quotidienne, pendant un mois, de 10 ou 100 mg/kg détermine, en revanche, chez ces animaux des modifications hépatiques (dégénérescence focale du cytoplasme, gonflement de cellules, modifications d'activité de certaines enzymes microsomales).

Des expériences réalisées sur un très petit nombre de chiens ont montré que ces animaux supportaient relativement bien des expositions répétées à des vapeurs de méthanol : ni modification du comportement, ni altération de la vision, ni perte de poids, ni modification biologique ou histologique après 100 jours d'exposition 3 minutes, 8 fois/jour, à 10 000 ppm comme après 379 jours d'exposition, 8 heures/jour à 450-500 ppm.

Les souris survivent en état de narcose après 6 à 7 jours d'exposition, 3,5 à 4 heures/jour, à 48 000 ppm ; dans des conditions voisines (3,5 à 4 heures/jour à 54 000 ppm), elles succombent si cette exposition est répétée 13 à 15 jours.

### Génotoxicité [16]

Le méthanol n'est pas mutagène pour les souches classiques de *Salmonella typhimurium* dans les conditions du test d'Ames, avec ou sans activation métabolique [12]. Il en est de même pour l'urine de souris ayant reçu par voie orale 1 g/kg par jour de produit 5 jours consécutifs [19].

En revanche, le méthanol induit des mutations ponctuelles sur des cellules de lymphome de souris en culture [20].

In vivo, le méthanol augmente la fréquence des aberrations chromosomiques chez la sauterelle [14] et chez la souris [19, 21]. Chez cet animal, la réponse est dose-dépendante et se retrouve aussi bien par administration orale que par administration intrapéritonéale ; elle s'accompagne d'une augmentation de la fréquence des échanges de chromatides sœurs et de celle des micronoyaux dans les cellules de la moelle osseuse.

### Effets sur la reproduction [16, 22]

L'exposition de rates gestantes à 20 000 ppm de méthanol, 7 heures par jour, pendant toute la durée de la gestation ou seulement entre le 7<sup>e</sup> et le 15<sup>e</sup> jour de la gestation, provoque une légère toxicité maternelle et une forte incidence de malformations congénitales chez les nouveau-nés (côtes surnuméraires ou rudimentaires, malformations des systèmes urinaire ou cardio-vasculaire). Dans les mêmes conditions, la dose de 5 000 ppm est sans effet [22].

### Toxicocinétique - Métabolisme - Mécanisme d'action toxique [12 à 15, 18, 23 à 25]

Chez l'homme, comme chez l'animal de laboratoire, le méthanol peut être absorbé par ingestion, par inhalation ou par voie percutanée. Des essais sur volontaires ont notamment montré que :

– après une ingestion unique de méthanol, la concentration sanguine du produit est maximale après une heure environ (47 à 76 mg/l pour une dose de 70 à 84 mg/kg) ;

– lors d'une exposition à des concentrations de 80 à 215 ppm, le taux de rétention pulmonaire est voisin de 55 % quels que soient le temps d'inhalation et l'importance de la ventilation pulmonaire ;

– l'absorption percutanée peut conduire à des taux sanguins supérieurs à ceux obtenus pour une exposition à 200 ppm.

Le produit absorbé diffuse rapidement dans l'eau totale de l'organisme, la concentration maximale étant la concentration plasmatique. La demi-vie plasmatique est voisine de 24 heures.

La métabolisation du produit intervient essentiellement dans le foie. La 1<sup>re</sup> étape qui conduit à l'aldéhyde formique est, chez l'homme et chez le singe, régie principalement par l'alcool-déshydrogénase, enzyme non spécifique qui a une plus grande affinité pour l'éthanol et le butanol; chez ces espèces le système catalase-peroxydase, dont le rôle est prédominant chez la souris, le rat, le cobaye, le lapin et le chien, n'intervient que très faiblement. La 2<sup>e</sup> étape, catalysée par la formaldéhyde-déshydrogénase, mène à l'acide formique. La 3<sup>e</sup> étape enfin, qui mène au dioxyde de carbone, est contrôlée par la voie métabolique des composés à un atome de carbone (système sous la dépendance d'un dérivé de l'acide folique); c'est l'étape limitante de cette biotransformation. Ceci explique l'accumulation des formiates dans l'organisme en cas d'administration massive ou répétée de méthanol.

L'élimination du méthanol et de ses métabolites se fait dans l'air expiré (méthanol et dioxyde de carbone) et dans l'urine (méthanol et formiates). En raison de sa grande réactivité chimique et de son oxydation rapide en acide formique, l'aldéhyde formique n'est jamais mis en évidence. Chez les singes ayant reçu 6 g/kg de méthanol par voie intrapéritonéale, on retrouve dans l'air expiré 49 % du produit administré sous forme de dioxyde de carbone et 35 % sous forme inchangée, et dans les urines 16 % sous forme de méthanol et d'acide formique.

La concentration urinaire en méthanol, bien corrélée avec la concentration sanguine, est un bon indicateur de l'imprégnation de l'organisme. L'administration d'éthanol qui réduit l'oxydation du méthanol par compétition au niveau de l'alcool-déshydrogénase provoque une augmentation marquée de la méthanolurie.

L'existence chez l'homme et chez le singe d'une phase de latence précédant l'apparition des effets toxiques spécifiques du méthanol suggère que ceux-ci ne sont pas dus au produit lui-même mais à ses métabolites. Le mécanisme de la toxicité oculaire n'est pas encore éclairci : l'aldéhyde formique a souvent été considéré comme responsable de cette toxicité mais sans qu'on ait une preuve directe et sans que ce métabolite ait pu être détecté au niveau des organes lésés. Le rôle de l'acide formique est en revanche démontré dans l'acidose métabolique dont le développement coïncide avec son accumulation (mais d'autres anions organiques doivent également intervenir) et dans les effets toxiques sur le système nerveux central (augmentés chez les animaux déficients en acide folique qui oxydent mal les formiates, diminués par administration d'acide folique). Son implication est aussi possible dans les effets oculaires car des modifications de l'électro-rétinogramme ont pu être produites chez le singe par perfusion intraveineuse d'acide formique (et non d'aldéhyde formique).

## Toxicité sur l'homme

### Aiguë [12 à 15, 18, 25, 26]

Rares par inhalation ou par voie percutanée, les intoxications aiguës par le méthanol sont au contraire fréquentes par ingestion, celle-ci pouvant être accidentelle mais étant le plus souvent provoquée par la consommation d'alcool frelaté.

Le délai d'apparition de la symptomatologie est variable, de 10 à 48 heures selon la dose ingérée. Le tableau associe :

- des signes non spécifiques :
  - une dépression du système nerveux central, responsable d'un syndrome ébrieux (vertiges, ataxie, céphalées, agitation) puis de troubles de conscience plus ou moins profonds, qui s'accompagnent parfois de convulsions, d'une dépression respiratoire, d'un collapsus cardio-vasculaire,
  - des signes d'irritation digestive (nausées, vomissements, douleurs digestives parfois);

- des signes propres à l'intoxication par le méthanol :

- une acidose métabolique marquée, avec respiration rapide et ample, type Kussmaul; son intensité est souvent importante, avec un pH artériel inférieur à 7, un taux de bicarbonates effondré et, parfois, une élévation des lactates,
- des troubles visuels qui peuvent s'installer tardivement, au bout de 2 à 4 jours; il s'agit d'une névrite optique rétro-bulbaire; on observe :

- une mydriase bilatérale, avec abolition du réflexe photomoteur; la mydriase était décrite comme signe typique de l'intoxication au méthanol dans les premières observations; il apparaît maintenant qu'elle n'est pas constamment retrouvée,
- une baisse progressive de l'acuité visuelle, pouvant aboutir à une cécité complète,
- un rétrécissement concentrique du champ visuel.

Il existe une grande variabilité entre individus en ce qui concerne la résistance au méthanol. Dans les intoxications les plus graves, la mort peut survenir par défaillance respiratoire. Après une intoxication sévère, la récupération peut être totale, mais les séquelles oculaires sont relativement fréquentes (amputation du champ visuel, cécité complète).

L'intoxication par voie respiratoire est la plus fréquente dans l'industrie. La symptomatologie est voisine de celle qui vient d'être décrite, avec les mêmes signes neurologiques, digestifs, visuels et biologiques. On observe également une irritation des muqueuses nasales et oculaires avec, en cas d'exposition massive ou prolongée, trachéite, bronchite, blépharospasme. Des essais sur volontaires ont montré que les concentrations suivantes étaient considérées comme tolérables chez l'homme : 1000 ppm pour une exposition de 1 heure, 500 ppm pour 8 heures, 200 ppm pour 8 heures/jour pendant 5 jours.

La projection de liquide dans l'œil peut entraîner conjonctivite, lésions superficielles de la cornée et chémosis.

### Chronique [14, 15, 23 à 25]

Les études épidémiologiques réalisées sur des ouvriers exposés à des vapeurs de méthanol de façon chronique ne permettent pas de fixer avec précision les seuils d'action de ce produit. Il semble toutefois que, pour des expositions à long terme :

- des concentrations de 1200 à 1800 ppm puissent entraîner des troubles visuels analogues à ceux des intoxications aiguës (organes cibles : nerf optique et rétine);
- des concentrations de 200 à 300 ppm puissent provoquer des céphalées tenaces et récidivantes;
- la concentration de 25 ppm soit sans effet.

L'absorption simultanée de produit par voie cutanée augmente évidemment les risques. Le contact répété ou prolongé avec le liquide peut donner des signes d'irritation cutanée : dermatose, érythème, desquamation.

### Valeurs limites d'exposition

En France, le ministère du Travail a fixé pour le méthanol la valeur limite d'exposition (VLE) et la valeur limite de moyenne d'exposition (VME) indicatives qui peuvent être admises dans l'air des locaux de travail. Ces valeurs correspondent à des concentrations respectives de 1000 ppm, soit 1300 mg/m<sup>3</sup>, et de 200 ppm, soit 260 mg/m<sup>3</sup>.

## REGLEMENTATION (\*)

### Hygiène et sécurité du travail

#### 1<sup>o</sup> Aération et assainissement des locaux

– Articles R. 232-5 à R. 232-5-14 du Code du travail.

– Circulaire du ministère du Travail du 9 mai 1985 (non parue au J.O.).

– Arrêtés des 8 et 9 octobre 1987 (J.O. du 22 octobre 1987) relatifs aux contrôles des installations.

#### 2<sup>o</sup> Prévention des incendies

– Articles R. 233-14 à R. 233-41 du Code du travail.

– Décret du 14 novembre 1988 (J.O. du 24 novembre 1988), section V, articles 43 et 44 (installations électriques) et arrêtés d'application.

(\*) Il existe une réglementation économique et fiscale du méthanol qu'il est impossible de traiter dans le cadre de cette fiche; à ce sujet, s'adresser à la Direction générale des impôts au ministère des Finances et des Affaires économiques.

Décret du 17 juillet 1978 modifié et arrêtés d'application relatifs au matériel électrique utilisable dans les atmosphères explosives.

### 2° Valeurs limites d'exposition

Circulaire du ministère du Travail du 9 juillet 1982 (non parue au J.O.).

### 3° Maladies professionnelles

Article L. 461-4 du Code de la Sécurité sociale : déclaration obligatoire d'emploi à la Caisse primaire d'assurance maladie et à l'inspection du travail ; tableau n° 84.

Article 1170 du Code rural : déclaration obligatoire d'emploi à la Caisse de mutualité sociale agricole et à l'inspection du travail ; tableau n° 48.

### 4° Maladies de caractère professionnel

Article L. 461-6 du Code de la Sécurité sociale et décret du 3 août 1963 (J.O. du 3 août 1963) : déclaration médicale des affections.

### 5° Etiquetage

du méthanol pur :

arrêté du 10 octobre 1983 modifié (J.O. du 10 janvier 1984) et circulaire du 29 janvier 1986 (non parue au J.O.). Cet arrêté prévoit une étiquette comportant notamment :

les symboles **Facilement inflammable et toxique**, l'énumération des risques particuliers et des conseils de prudence ;

des préparations destinées à être utilisées comme solvants et contenant du méthanol :

arrêté du 11 octobre 1983 modifié (J.O. du 21 janvier 1984) et circulaire du 29 janvier 1986 (non parue au J.O.) ;

des préparations destinées à être utilisées sous forme de peintures, vernis, encres d'imprimerie, colles et produits annexes et contenant du méthanol :

arrêté du 12 octobre 1983 modifié (J.O. du 21 janvier 1984) et circulaire du 29 janvier 1986 (non parue au J.O.) ;

des autres préparations contenant du méthanol :

circulaire du ministère du Travail du 29 janvier 1986 (non parue au J.O.).

### 6° Protection du voisinage

installations classées pour la protection de l'environnement, Paris, Imprimerie des Journaux officiels, brochures n° 1001 :

n° 36, fabrication du méthanol par synthèse ;

n° 37, ateliers de rectification du méthanol ;

n° 253 B, dépôts de méthanol ;

n° 261, installations de mélange, de stockage ou d'emploi de méthanol ;

– arrêté du 31 mars 1980 portant réglementation des installations électriques des établissements susceptibles de présenter des risques d'explosion.

### Protection de la population

Décret du 29 décembre 1988 relatif aux substances et préparations vénéneuses (articles R. 5149 à R. 5167 du Code de la Santé publique) et décret du 29 décembre 1988 relatif à certaines substances et préparations dangereuses (J.O. du 31 décembre 1988) :

- détention dans des conditions déterminées,
- étiquetage (cf. 6°),
- cession réglementée.

### Transport

Pour le transport de ce produit, se reporter éventuellement aux règlements suivants :

#### 1° Transport intérieur

– Règlement pour le transport par chemins de fer, par voies de terre et par voies de navigation intérieure des matières dangereuses. Arrêté du 15 avril 1945 modifié.

- Classe : 3
- Code danger : 336
- Groupe : 30274
- Code matière : 1230
- Etiquette : n° 3 et n° 6.1

– Règlement pour le transport et la manipulation dans les ports maritimes des matières dangereuses. Arrêté du 27 juin 1951 modifié.

– Transport par air des matières dangereuses. Arrêté du 14 janvier 1983.

– Règlement pour le transport par mer des marchandises dangereuses. Il s'inspire très largement du Code OMCI.

#### 2° Transport international par voie ferrée

– Prescriptions de la Convention de Berne (RID).

#### 3° Transport international par route

– Prescriptions des annexes A et B de l'ADR (ONU).

## RECOMMANDATIONS

En raison de l'inflammabilité et de la toxicité du méthanol, des mesures sévères de prévention et de protection s'imposent lors de son stockage et de son utilisation.

### I. Au point de vue technique [1 à 5, 7]

#### Stockage

● Stocker le méthanol à l'air libre ou dans des locaux spéciaux, frais, munis d'une ventilation, à l'abri de toute source d'igni-

tion ou de chaleur (rayons solaires, flammes, étincelles...) et à l'écart des produits oxydants. Le sol des locaux sera incombustible, imperméable et formera cuvette de rétention afin qu'en cas de déversement accidentel, le liquide ne puisse se répandre au dehors.

● Le matériel électrique, y compris l'éclairage, sera conforme à la réglementation en vigueur [27].

● Prévenir toute accumulation d'électricité statique.

● Il sera interdit de fumer.

● Les récipients seront soigneusement fermés et étiquetés. Reproduire l'étiquetage en cas de fractionnement des emballages.

### Manipulation

Les prescriptions relatives aux locaux de stockage sont applicables aux locaux où est manipulé le méthanol. En outre :

● Instruire le personnel des risques présentés par le produit, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident.

● Eviter l'inhalation de vapeurs. Effectuer en appareil clos toute opération industrielle qui s'y prête. Prévoir une aspiration des vapeurs à leur source d'émission, ainsi qu'une ventilation générale des locaux. Prévoir également des appareils de protection respiratoire pour certains travaux de courte durée, à caractère exceptionnel, ou pour des interventions d'urgence.

● Contrôler fréquemment et régulièrement la teneur de l'atmosphère en méthanol.

● Eviter le contact du produit avec la peau et les yeux. Mettre à la disposition du personnel des vêtements de protection, des gants (par exemple en polychloroprène, caoutchouc naturel, nitrile ou butyle) et des lunettes de sécurité. Ces effets seront maintenus en bon état et nettoyés après usage.

● Prévoir des douches de sécurité et des fontaines oculaires dans les ateliers où le produit est manipulé de façon constante.

● Ne pas fumer, boire et manger dans les ateliers.

● Entreposer dans les locaux de travail des quantités relativement faibles de produit et, de toute manière, ne dépassant pas celles nécessaires au travail d'une journée.

● Interdire l'emploi d'air ou d'oxygène comprimés pour effectuer le transvasement ou la circulation du produit.

● Ne jamais procéder à des travaux sur ou dans des cuves et réservoirs contenant ou ayant contenu du méthanol sans prendre les précautions d'usage [28].

● Eviter les rejets atmosphériques et aqueux pollués par le méthanol.

● En cas de fuite ou de déversement accidentel, récupérer le produit en l'épongeant avec un matériau absorbant non

combustible, puis laver à grande eau la surface ayant été souillée. Si le déversement est important, évacuer le personnel en ne faisant intervenir que des opérateurs entraînés munis d'un équipement de protection.

● Conserver les déchets imprégnés de solvant dans des récipients clos, spécialement prévus à cet effet. Le méthanol peut être régénéré ou détruit par incinération. Dans tous les cas, traiter les déchets dans les conditions autorisées par la réglementation (traitement dans l'entreprise ou dans un centre spécialisé).

## II. Au point de vue médical

● A l'embauchage, rechercher plus particulièrement des signes d'atteinte du système nerveux central ou d'affection oculaire. Eviter d'exposer les sujets présentant une atteinte fonctionnelle hépatique sérieuse due notamment à un éthylysm.

● Lors des visites ultérieures, pratiquer un examen clinique afin de mettre en évidence une éventuelle atteinte neurologique, oculaire ou hépatique ainsi que des signes d'irritation cutanée. Cet examen pourra être complété par des tests hépatiques. Certains médicaments pouvant potentialiser les effets neurologiques, d'une part, et l'exposition au méthanol, comme à la plupart des solvants organiques, pouvant être à l'origine de troubles neuropsychiques (irritabilité, mémoire...), d'autre part, il en sera tenu compte au cours de ces visites.

● En cas de projection cutanée, laver immédiatement à grande eau. Retirer les vêtements souillés. Si cette mesure n'a pas été entreprise rapidement ou si des signes apparaissent, une hospitalisation est conseillée du fait du risque d'intoxication systémique.

● En cas de projection oculaire, laver immédiatement à l'eau ou au sérum physiologique pendant 15 minutes, puis consulter un spécialiste.

● En cas d'inhalation de fortes concentrations, retirer le sujet de la zone contaminée. S'il est inconscient, le mettre en position latérale de sécurité. Une hospitalisation est conseillée du fait du risque d'intoxication systémique.

● En cas d'ingestion, si le sujet est parfaitement conscient, tenter de faire vomir, administrer du charbon médical activé, puis faire hospitaliser pour une surveillance clinique et biologique ainsi que la mise en route d'un traitement symptomatique et spécifique par un inhibiteur de l'alcool-déshydrogénase.

## Bibliographie

1. Méthanol - Fiche de données de sécurité. Paris, Rhône Poulenc Chimie de base, 1987.
2. KIRK-OTHMER - Encyclopædia of chemical technology, 3<sup>e</sup> éd., vol. 15. New York, John Wiley and sons, 1981, pp. 398-415.
3. Encyclopedia of occupational health and safety, 3<sup>e</sup> éd., vol. 2. Genève, BIT, 1983, pp. 1356-1358.
4. Methanol - Data sheet I 407. Chicago, National Safety Council, 1984, 6 p.
5. Occupational health guideline for methyl alcohol. Cincinnati, NIOSH/OSHA, 1978, 5 p.
6. MARSDEN C. - Solvents guide, 2<sup>e</sup> éd. Londres, Cleaver Hume Press Ltd, 1963, pp. 347-355.
7. Methanol - Information sheet on hazardous materials H 42. Fire Prevention, 1975, 111, pp. 23-24.
8. WEISS G. - Hazardous chemicals data book, 2<sup>e</sup> éd. Park Ridge, Noyes Data Corp., 1986, p. 671.
9. GRIGNARD V. - Traité de chimie organique, vol. V. Paris, Masson, 1937, pp. 670-674.
10. NIOSH manual of analytical methods, 3<sup>e</sup> éd., vol. 2. Cincinnati, DHHS, 1984, méthode 2000.
11. Norme NF X 43-258 - Qualité de l'air. Echantillonnage et analyse de polluants gazeux sur gel de silice - Prélèvement par pompage. Paris, AFNOR, 1987.
12. CLAYTON G.D., CLAYTON F.E. - Patty's industrial hygiene and toxicology, 3<sup>e</sup> éd., vol. IIC. New York, John Wiley and sons, 1981, pp. 4528-4541.
13. WIMER W.W., RUSSELL J.A., KAPLAN H.L. - Alcohols toxicology. Park Ridge, Noyes Data Corp., 1983, pp. 8-26.
14. Criteria for a recommended standard. Occupational exposure to methyl alcohol. Cincinnati, DHEW (NIOSH), 1976, 136 p.
15. BROWNING E. - Toxicity and metabolism of industrial solvents. Amsterdam, Elsevier, 1965, pp. 311-323.
16. Registry of toxic effects of chemical substances, édition 1985-86, vol. 3A. Cincinnati, DHHS(NIOSH), pp. 3060-148 et 149.
17. SAX N.I. - Hazardous chemicals information annual No 1. New York, Van Nostrand Reinhold Information Service, 1986, pp. 615-621.
18. GRANT M.W. - Toxicology of the eye. Springfield, Charles C. Thomas, 1974, pp. 666-676.
19. CHANG L.W. et coll. - The evaluation of six different monitors for the exposure to formaldehyde in laboratory animals. *Environmental Mutagenesis*, 1983, 5, p. 381.
20. MCGREGOR D.B. et coll. - Optimisation of a metabolic activation system for use in the lymphoma L 5178  $\gamma$  tk<sup>+</sup> tk<sup>-</sup> mutation system. *Environmental Mutagenesis*, 1985, 7, suppl. 3, p. 10.
21. PEREIRA M.A. et coll. - Battery of short-term tests in laboratory animals to corroborate the detection of human population exposures to genotoxic chemicals. *Environmental Mutagenesis*, 1982, 4, p. 317.
22. NELSON B.K. et coll. - Teratological assessment of methanol and ethanol at high inhalation levels in rats. *Fundamental and Applied Toxicology*, 1985, 5, pp. 727-736.
23. Documentation of the threshold limit values and biological exposure indices, 5<sup>e</sup> éd. Cincinnati, ACGIH, 1986, p. 372.
24. LUNDBERG P. - Scientific basis for swedish occupational standards VI. Consensus report for methanol. *Arbete Och Hälsa*, 1985, 32, p. 115-121.
25. CONSO F., MIGNEE C. - Monoalcools autres que l'alcool éthylique. Paris, Encyclopédie médico-chirurgicale, Intoxications, 5-1984, 16047, A25. 10 p.
26. BISMUTH C. et coll. - Toxicologie clinique, 4<sup>e</sup> éd. Paris, Flammarion Médecine-Sciences, 1987, pp. 623-624.
27. Matériel électrique utilisable dans les atmosphères explosives - Réglementation. Paris, Imprimerie des Journaux officiels, brochure n° 1228.
28. Cuves et réservoirs - Recommandations CNAM R 119 et R 276. INRS.

# Dichlorométhane

Note établie par les services techniques et médicaux de l'INRS



Numéro C.A.S.

N° 75-09-2

Numéro C.E.E.

N° 602-004-00-3

Synonyme

Chlorure de méthylène

## CARACTÉRISTIQUES

### Utilisation

- Formulation d'aérosols.
- Extraction dans les industries alimentaires et pharmaceutiques.
- Extraction des graisses et paraffines.
- Fabrication de films et fibres cellulosiques.
- Formulation de décapants pour peintures et vernis.
- Expansion des mousses polyuréthanes.
- Formulation de colles à froid.
- Traitement des textiles.
- Dégraissage.

### Propriétés physiques [1 à 4]

Le dichlorométhane est un liquide incolore, très volatil, d'odeur étherée généralement perceptible entre 200 et 300 ppm. Il est peu soluble dans l'eau (1,32 g dans 100 g d'eau à 20 °C), mais miscible avec la plupart des solvants organiques. En outre, le dichlorométhane dissout un grand nombre de substances telles que graisses, huiles, résines...

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes :

Masse molaire : 84,93

Point de fusion : - 97 °C

Point d'ébullition : 40 °C à pression atmosphérique

Densité ( $D_4^{20}$ ) : 1,328

Densité de vapeur (air = 1) : 2,9

Tensions de vapeur :

19,6 kPa à 0 °C

30,7 kPa à 10 °C

46,5 kPa à 20 °C

68,1 kPa à 30 °C

Indice d'évaporation (oxyde de diéthyle = 1) : 1,8

Limites d'explosivité en volume % dans l'air (avec apport d'une importante source d'énergie) :

limite inférieure : 13

limite supérieure : 22

Température d'auto-inflammation : 605 °C

### Propriétés chimiques [1 à 4]

Convenablement stabilisé comme on le trouve dans le commerce par addition de petites quantités de différents produits (0,0005 % à 0,2 % de composés phénoliques, méthanol, éthanol, amylène, cyclohexane, amines...), le dichlorométhane ne s'oxyde que très lentement à froid. La présence d'eau et la lumière accélèrent le processus de dégradation.

Xn - Nocif

## DICHLOROMÉTHANE

- R 40 - Possibilité d'effets irréversibles  
 S 23 - Ne pas respirer les vapeurs  
 S 24/25 - Éviter le contact avec la peau et les yeux  
 S 36/37 - Porter un vêtement de protection et des gants appropriés.

Aux températures supérieures à 120 °C, le dichlorométhane se décompose avec formation de chlorure d'hydrogène, monoxyde et dioxyde de carbone et dichlorure de carbonyle.

Les vapeurs de solvant peuvent également s'oxyder et libérer des gaz toxiques sous l'action de radiations ultraviolettes intenses.

Par contact prolongé avec l'eau, le dichlorométhane s'hydrolyse très lentement à froid avec formation de chlorure d'hydrogène.

A l'état sec, le solvant n'attaque pas les métaux usuels. Toutefois, s'il n'est pas spécialement stabilisé à cet effet, il peut réagir dans certaines conditions avec l'aluminium, le magnésium et leurs alliages.

Le dichlorométhane peut réagir vivement avec les métaux alcalins ou alcalino-terreux et avec les produits fortement alcalins comme la soude ou la potasse.

### Réceptacles de stockage

Le dichlorométhane est généralement stocké dans des récipients en acier galvanisé ou recouvert d'un revêtement spécial.

L'aluminium, ses alliages ainsi que les métaux comme le cuivre, sensibles aux traces de chlorure d'hydrogène qui peuvent se former au contact de l'air humide, ont été déconseillés.

Le verre teinté est également utilisable pour de petites quantités. Dans ce cas, les récipients seront protégés par une enveloppe métallique plus résistante convenablement ajustée.

### Méthodes de détection et de détermination dans l'air

Appareil à réponse instantanée Draeger équipé du tube réactif chlorure de méthylène 100/a ou 100/b.

Prélèvement par diffusion active sur support poreux ou par diffusion passive (badge) et dosage par chromatographie en phase gazeuse [5 à 7].

Spectrométrie infrarouge [8].

Méthode par hydrolyse et détermination colorimétrique du formaldéhyde par la méthode à l'acide chromotrope [9]. Cette méthode n'est pas spécifique du dichlorométhane.

## RIQUES

### Risques d'incendie

Dans les conditions normales d'utilisation, le dichlorométhane peut être considéré comme ininflammable et inéxplosible. Toutefois, dans certaines conditions avec apport d'une importante source d'énergie, il peut former des mélanges explosibles avec l'air.

En cas d'incendie où peut se trouver présent le dichlorométhane et en raison de la toxicité des fumées émises lors de sa décomposition, les intervenants seront équipés d'appareils de protection respiratoire autonomes isolants. Les récipients exposés au feu seront refroidis à l'eau.

### Pathologie - Toxicologie

#### Toxicité expérimentale

**Aiguë** [10, 11]

Chez le rat, la DL 50 par voie orale est supérieure à 2 000 mg/kg; par inhalation, les CL 50 sont de 88 000 mg/m<sup>3</sup>/30 min et 54 000 mg/m<sup>3</sup>/6 h. Chez la souris, la CL 50 est de 51 000 mg/m<sup>3</sup>/7 h.

Les troubles sont essentiellement neurologiques (dépression du système nerveux central) avec paralysie des centres respiratoires.

**Chronique** [11, 12]

Le dichlorométhane a fait l'objet de nombreuses expériences; le rat et la souris se sont révélés les animaux les plus sensibles à cette substance.

Un léger effet hépatotoxique (infiltration graisseuse) et rénal a été noté chez des animaux exposés à 100 ppm, 24h/j, pendant 100 jours.

**Effets sur la reproduction** [18, 19]

Dans la plupart des expérimentations, il n'a pas été mis en évidence d'effet retardé sur la descendance d'animaux exposés, ni d'effet tératogène.

Il a seulement été constaté une augmentation de survenue de malformations squelettiques mineures chez les nouveau-nés de rats et de souris exposés à des concentrations atmosphériques importantes (1 250 ppm, 7 heures par jour du 6<sup>e</sup> au 15<sup>e</sup> jour de gestation). Des malformations ont été également constatées chez l'embryon de poulet avec une incidence de survenue assez faible (14 %).

**Mutagenèse** [13]

Le dichlorométhane s'est révélé mutagène lors du test de Ames avec et sans activation métabolique et lors du test sur drosophile. Les autres expérimentations effectuées in vitro et in vivo sont restées négatives.

**Cancérogénèse** [13, 19]

Au cours d'une expérimentation sur deux années, l'inhalation de 500, 1 500 et 3 500 ppm de dichlorométhane, 6 heures par jour, 5 jours par semaine, a provoqué chez le rat une augmentation du nombre des tumeurs bénignes des glandes mammaires. Aux deux plus fortes doses, une élévation du nombre de sarcomes de la région des glandes salivaires est signalée. Toutefois, la signification de ces tumeurs n'est pas évidente car les animaux ont été atteints d'une infection virale au début de l'expérimentation.

Dans une autre étude effectuée sur des souris recevant 800 mg/kg de dichlorométhane 3 fois par semaine, avec un total de 16 à 17 injections, il n'a pas été constaté, après 24 semaines d'observation, de différence significative dans la survenue de tumeurs pulmonaires entre les groupes traités et les groupes témoins.

**Métabolisme** [12]

Le dichlorométhane est surtout absorbé par voie respiratoire. Plus de la moitié du produit ayant ainsi pénétré dans l'organisme est éliminé sous forme inchangée par le poumon. Le reste subit un métabolisme qui conduit à deux produits terminaux : l'aldéhyde formique (voie du glutathion) et l'oxyde de carbone (oxydation en présence du cytochrome P 450).

**Toxicité sur l'homme**

**Aiguë** [11]

Après inhalation importante, surviennent des signes d'irritation respiratoire et surtout des troubles de conscience. Ces derniers régressent généralement à la fin de l'exposition.

Quelques cas d'infarctus du myocarde ont été décrits chez des utilisateurs du dichlorométhane. L'emploi en milieu confiné, la concentration élevée et l'effort effectué sont à prendre en compte.

Des sujets exposés à des teneurs atmosphériques de 2 000 à 5 000 ppm présentent nausées, vertige, lipothymie, paresthésie, asthénie et céphalée.

Après ingestion, peuvent survenir des troubles digestifs (nausées, vomissements, diarrhée), des troubles respiratoires liés au passage trachéo-bronchique du solvant et des troubles de conscience.

Le dichlorométhane entraîne une sensibilité aux substances dopaminergiques inférieure à celle des autres solvants chlorés.

Les projections cutanées provoquent rapidement une douleur; les suites sont souvent simples mais des brûlures peuvent survenir en cas de contact avec des décapants contenant des substances qui diminuent la volatilité du dichlorométhane.

Les projections oculaires provoquent le plus souvent des lésions superficielles de la cornée.

**Chronique** [11, 14 à 16]

L'exposition chronique à 200 ppm de non fumeurs ayant une activité modérée correspondrait à l'inhalation de 50 ppm d'oxyde de carbone. Les études épidémiologiques effectuées pour des expositions similaires n'ont pas mis en évidence d'effet sur la santé.

Des dermatoses peuvent survenir par contact répété avec la peau.

**Valeurs limites d'exposition**

En France, le ministère du Travail a fixé pour le dichlorométhane la valeur limite d'exposition (VLE) et la valeur limite de moyenne d'exposition (VME) indicatives

qui peuvent être admises dans l'air des locaux de travail. Ces valeurs correspondent respectivement à 500 ppm, soit 1 800 mg/m<sup>3</sup>, et 100 ppm, soit 360 mg/m<sup>3</sup>.

Aux États-Unis, l'ACGIH a fixé en 1991 à 50 ppm la valeur limite de moyenne d'exposition au dichlorométhane.

## RÈGLEMENTATION

### Hygiène et sécurité du travail

#### 1° Aération et assainissement des locaux

- Articles R. 232-5 à R. 232-5-14 du Code du travail.
- Circulaire du ministère du Travail du 9 mai 1985 (non parue au J.O.).
- Arrêtés des 8 et 9 octobre 1987 (J.O. du 22 octobre 1987) relatifs aux contrôles des installations.

#### 2° Valeurs limites d'exposition

- Circulaire du ministère du Travail du 21 mars 1983 (non parue au J.O.).

#### 3° Maladies professionnelles

- Article L. 461-4 du Code de la Sécurité sociale : déclaration obligatoire d'emploi à la Caisse primaire d'assurance maladie et à l'inspecteur du travail et tableau n° 12.

#### 4° Maladies de caractère professionnel

- Article L. 461-6 du Code de la Sécurité sociale et décret du 3 août 1963 (J.O. du 23 août 1963) : déclaration médicale de ces affections.

#### 5° Surveillance médicale

- Arrêté du 11 juillet 1977 (J.O. du 24 juillet 1977) fixant la liste des travaux nécessitant une surveillance médicale spéciale (travaux comportant la préparation, l'emploi, la manipulation ou l'exposition au dichlorométhane) et circulaire du 29 avril 1980 (non parue au J.O.).
- Circulaire du ministère du Travail du 2 mai 1985 (non parue au J.O.) relative aux missions du médecin du travail à l'égard des salariées en état de grossesse.

#### 6° Étiquetage

a) du dichlorométhane pur :

- arrêté du 10 octobre 1983 modifié (J.O. du 21 janvier 1984) et circulaire du 29 janvier 1986 (non parue au J.O.). Cet arrêté prévoit une étiquette comportant notamment :
  - le symbole *Nocif*,
  - l'énumération des risques particuliers et des conseils de prudence ;

b) des préparations contenant du dichlorométhane

- arrêté du 21 février 1990 (J.O. du 24 mars 1990) et circulaire du 29 janvier 1986 (non parue au J.O.)

### Protection de l'environnement

Installations classées pour la protection de l'environnement, Paris, Imprimerie des Journaux officiels, brochures n° 1001 :

- n° 251, ateliers où l'on emploie du dichlorométhane ;
- n° 252, fabrication du dichlorométhane.
- arrêté du 10 juillet 1990 relatif aux rejets dans les eaux souterraines.

### Protection de la population

Décret du 29 décembre 1988 relatif aux substances et préparations vénéneuses (articles R. 5149 à R. 5167 du Code de la Santé publique) (J.O. du 31 décembre 1988) et circulaire du 2 septembre 1990 (J.O. du 13 octobre 1990) :

- détention dans des conditions déterminées,
- étiquetage (cf. 6°),
- cession réglementée.

### Utilisation en agriculture

1° Maladies professionnelles : article 1170 du Code rural et tableau n° 21.

2° Surveillance médicale spéciale : arrêté du 11 mai 1982 (J.O. du 13 mai 1982).

3° Douches : arrêté du 3 octobre 1985 (J.O. du 15 octobre 1985).

### Transport

Se reporter éventuellement aux règlements suivants :

1° **Transport national** (route, chemin de fer)

- RTMD (arrêté du 15 avril 1945 modifié)

- Classe : 6.1
- Code danger : 60
- Groupe : 61 314 b
- Code matière : 1593
- Étiquette : n° 6.1 A

2° **Transport international** (route, chemin de fer)

- ADR et RID

3° **Transport par air**

- IATA

4° **Transport dans les ports maritimes et par mer**

- RPM (arrêté du 27 juin 1951 modifié)

- IMDG (OMCI)

## RECOMMANDATIONS

### I. Au point de vue technique

#### Stockage

- Le dichlorométhane doit être stocké à l'abri de la lumière et de l'humidité dans un endroit frais, bien ventilé, à l'écart des rayons du soleil et de toute source d'ignition ou de chaleur.

- Le sol des locaux sera imperméable et formera cuvette de rétention afin qu'en cas d'écoulement accidentel, le liquide ne puisse se répandre au dehors.

- Les récipients seront hermétiquement fermés et convenablement étiquetés. Ne pas oublier de reproduire l'étiquetage en cas de fractionnement des emballages

#### Manipulation

Les prescriptions relatives aux locaux de stockage sont applicables aux locaux où l'on manipule le dichlorométhane. En outre :

- Le personnel sera averti des risques présentés par le produit, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident.

- Toutes dispositions seront prises pour éviter au maximum la diffusion des vapeurs dans l'atmosphère des ateliers : travail en appareil clos chaque fois que la chose est possible ; mise en place de systèmes de captage et de ventilation ainsi que de dispositifs particuliers (tels que serpentins de condensation).

- On procédera périodiquement à des contrôles d'atmosphère. Ne pas se fier à la sensation olfactive.

- Des appareils de protection respiratoire seront prévus pour certains travaux exceptionnels de courte durée ou les interventions d'urgence.

- En raison des risques de décomposition et d'émission de produits toxiques, le dichlorométhane ne sera pas chauffé au-delà de 120 °C. De même, tout appareil susceptible de produire une flamme ou de porter à haute température une surface métallique (brûleurs, arcs électriques, fours...) sera banni des locaux. Il sera également interdit d'y fumer.

- On évitera le contact direct avec le dichlorométhane. Des gants (par exemple en polyalcool vinylique, caoutchouc nitrile ou polychloroprène), des lunettes de sécurité et des vêtements de protection seront mis à la disposition du personnel. Ces effets seront maintenus en bon état et nettoyés fréquemment.

- Les emballages vides ayant contenu le solvant ne doivent en aucun cas être ouverts au chalumeau, mais seulement à l'aide de moyens mécaniques.

- On ne procédera pas à des travaux sur et dans des cuves et réservoirs contenant ou ayant contenu du dichlorométhane sans prendre les précautions d'usage [20].

- Les déchets imprégnés de solvant seront conservés dans des récipients métalliques clos et étanches.

- En aucun cas les eaux polluées par le dichlorométhane ne seront évacuées directement à l'égout.

● En cas de fuite ou de déversement accidentel, récupérer le produit en épongeant avec un matériau absorbant. Si les quantités répandues sont importantes, évacuer le personnel en ne faisant intervenir que des opérateurs entraînés munis d'un équipement de protection.

● La régénération ou l'élimination de solvant usé sera effectuée suivant les conditions autorisées par la réglementation soit dans l'entreprise, soit dans un centre spécialisé.

## II. Au point de vue médical

● A l'embauchage, éviter l'exposition des sujets présentant une dermatose chronique ou récidivante, de ceux atteints de lésions hépatiques ou rénales ainsi que les éthyliques chroniques, les toxicomanes et les personnes présentant une maladie psychiatrique.

● L'exposition répétée à la plupart des solvants pouvant être à l'origine de troubles neuropsychiques (mémoire, irritabilité...), il en sera tenu compte au cours des visites systématiques.

● Malgré l'absence de données publiées chez l'homme, en ce qui concerne la tératogénèse et l'embryotoxicité, et les effets mineurs inconstamment retrouvés en expérimentation animale, l'exposition des femmes enceintes doit être, dans la mesure du possible, évitée en raison de la production métabolique d'oxyde de carbone.

● En cas de projections oculaires ou cutanées, laver immédiatement à grande eau. Retirer les vêtements souillés. Consulter un médecin en cas de douleur persistante.

● En cas d'inhalation importante, éloigner le sujet de la zone polluée.

● En cas d'ingestion d'une petite quantité, faire absorber du charbon médical activé et demander un avis médical si des symptômes apparaissent. En cas d'ingestion plus importante, faire absorber du charbon médical activé si le sujet est conscient.

● Dans les deux cas précédents, placer la victime en position latérale de sécurité si elle est inconsciente; même si son état est initialement satisfaisant, transférer en milieu hospitalier où une aspiration gastrique éventuelle et un traitement symptomatique pourront être entrepris. On surveillera particulièrement l'état de conscience et cardiaque de la victime. L'importance de l'imprégnation pourra être estimée par un dosage de l'oxycarbonémie. On évitera l'administration de médicaments adrénérgiques.

### Bibliographie

1. Methylene chloride use in industrial applications. Bruxelles, CEFIC BIT, Solvants chlorés, 1982.
2. KIRK-OTTMER - Encyclopedia of chemical technology, 3<sup>e</sup> éd., vol. 5. New York, John Wiley and sons, 1979, pp. 686-693.
3. Occupational health guideline for methylene chloride. Cincinnati, NIOSH/OSHA, 1978.
4. Methylene chloride (dichloromethane). Data sheet I-474-79. Chicago, National safety council, 1979.
5. Norme française X 43-252. Qualité de l'air. Air des lieux de travail. Échantillonnage et analyse des polluants gazeux sur charbon actif. Prélèvement par pompage. Paris, AFNOR, 1987.
6. NIOSH manual of analytical methods, 3<sup>e</sup> éd., vol. 2. Cincinnati, DHEW (NIOSH), 1984, méthode 1005.
7. MULLER J., GUENIER J.P. - Échantillonnage des polluants gazeux-2 - Le point sur les échantillonneurs passifs (badges). *Cahiers de notes documentaires*, 1984, 116, ND 1489-116-84, pp. 313-325.
8. BOETTNER E.A., DALLOS F.C. - Analysis of air and breath for chlorinated hydrocarbons by infrared and gas chromatographic techniques. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1965, 26, 3, pp. 289-293.

9. GRONBERG E. - Determination of methylene chloride in air in the presence of other chlorinated hydrocarbons. *Trudy po Khimu i Khim tekhnology*, 1964, 1, pp. 131-135 et *Chem. Abstr.* 62.996b.
10. Registry of toxic effects of chemical substances, supplément 1983-84 à l'édition 1981-82. Cincinnati, NIOSH, 1983, p. 1168.
11. CLAYTON G.D., CLAYTON F.E. - *Patty's industrial hygiene and toxicology*, vol. 2B. New York, John Wiley and sons, 1981, pp. 3449-3455.
12. BOUDENE C. et coll. - Sur la production « in vivo » d'oxyde de carbone après exposition au dichlorométhane. *Arch. Mal. prof.*, 1978, 39, 12, pp. 657-669.
13. IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. Lyon, International agency for research on cancer, 1979, vol 20, pp. 449-465 et supplément 4, 1982, pp. 111-112.
14. OTT M.G. et coll. - Health evaluation of employees occupationally exposed to methylene chloride. *Scand. J. Work Environ. Health*, 1983, 9, supplément 1.
15. CHERRY N. et coll. - Some observations on workers exposed to methylene chloride. *Brit. J. Ind. Med.*, 1981, 38, pp. 351-355.
16. BARROWCLIFF D.F., KNELL A.J. - Cerebral damage due to endogenous chronic carbon monoxide poisoning caused by exposure to methylene chloride. *J. Soc. Occup. Med.*, 1979, 29, pp. 12-14.
17. BASELT R.C. - Biological monitoring methods for industrial chemicals. Davis, Biomedical publications, 1980, pp. 112-113.
18. HEMMINKI K. - Occupational chemicals tested for teratogenicity. *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 1980, 47, pp. 191-207.
19. KIRSCH-VOLDERS M. - Mutagenicity, carcinogenicity and teratogenicity of industrial pollutants. New York, Londres, Plenum Press, 1984, pp. 281-324.
20. Cuves et réservoirs. Recommandations CNAM R 119 et R 276. INRS. ■

# **ANNEXE 8 :**

## **Courbes d'élution et teneurs en herbicides dans le sol**

- Equivalence comptage radioactif – masse d'herbicide appliquée sur la colonne
- Mode d'obtention du tracé des courbes d'élution des herbicides
- Mode d'obtention de la teneur en herbicides sur le profil de la colonne
- Valeurs numériques (excel) et courbes chromatographiques (HPLC)

## EQUIVALENCE COMPTAGE RADIOACTIF – MASSE D'HERBICIDE APPLIQUEE SUR LA COLONNE

Pour les deux herbicides, atrazine et trifluraline, ont été mesurées les teneurs en radioactivité. Trois mesures ont été réalisées et la moyenne des trois a été retenue :

- Atrazine (en DPM) :
  - essai 1 : 162.700.800
  - essai 2 : 161.698.000
  - essai 3 : 161.597.000

**Moyenne : 161.998.600 DPM**      Ecart-type : 651.978,7 DPM  
Intervalle de confiance à 95% :  $IC_{95} = [299.945,7 ; 3.679.333,3]$

- Trifluraline (en DPM) :
  - essai 1 : 216.132.000
  - essai 2 : 215.705.400
  - essai 3 : 215.900.800

**Moyenne : 215.912.733 DPM**      Ecart-type : 251.976,7 DPM  
Intervalle de confiance à 95% :  $IC_{95} = [115.923,9 ; 1.422.000]$

- Valeur moyenne totale d'atrazine et de trifluraline : **373.863.305 DPM**  
Ecart-type : 1.647.790,2 DPM  
Intervalle de confiance à 95% :  $IC_{95} = [852.462,3 ; 5.750.508,5]$

Sur la colonne ont été appliqués :

- 10,1 mg d'atrazine, soit 10.100  $\mu\text{g}$
- 11,5 mg de trifluraline, soit 11.500  $\mu\text{g}$

Donc 161.998.600 DPM correspondent à 10.100  $\mu\text{g}$  d'atrazine et 215.912.733 DPM correspondent à 11.500  $\mu\text{g}$  de trifluraline, soit :

$$\begin{aligned} 1 \text{ DPM (atrazine)} &= 6,234622 \cdot 10^{-5} \mu\text{g} \\ 1 \text{ DPM (trifluraline)} &= 5,326226 \cdot 10^{-5} \mu\text{g} \end{aligned}$$

ou

$$\begin{aligned} 1 \mu\text{g (atrazine)} &= 16.039,465 \text{ DPM} \\ 1 \mu\text{g (trifluraline)} &= 18.775,02 \text{ DPM} \end{aligned}$$

## MODE D'OBTENTION DU TRACE DES COURBES D'ELUTION DES HERBICIDES

A Nancy ont été réalisés, avant les extractions liquide/liquide, les comptages radioactifs de chaque flacon de percolat. Les valeurs obtenues sont en DPM/ml. Pour avoir la radioactivité globale de l'échantillon, il faut multiplier cette valeur par 150, volume de percolat dans chaque flacon.

Soit  $R_i$  la radioactivité totale contenue dans le flacon  $i$ . On rapporte  $R_i$  à un litre de solution pour avoir des DPM/litre.

L'HPLC va nous permettre d'obtenir les proportions d'atrazine et de trifluraline dans chaque flacon. Soit  $x_i$  la proportion d'atrazine dans le flacon  $i$  et  $y_i = 1 - x_i$  la proportion de trifluraline dans le même flacon.

Ensuite, les proportions d'atrazine et de trifluraline appliquées à la colonne ne sont pas égales. Autrement dit, sur un comptage radioactif total, la moitié ne correspond pas à l'atrazine et l'autre à la trifluraline. Il existe un facteur de proportionnalité qui vaut :

$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{161.998.600}{215.912.733} = 0,75$$

Connaissant les proportions d'atrazine et de trifluraline dans le percolat, il est possible de déterminer les concentrations en ces deux produits :

$$[\text{atrazine}]_i = R_i * x_i * \frac{\alpha}{\beta} * 6,234622.10^{-5}$$

$$[\text{trifluraline}]_i = R_i * y_i * \frac{\beta}{\alpha} * 5,326226.10^{-5}$$

avec  $[\text{atrazine}]_i$  : concentration en atrazine dans le flacon  $i$  ( $\mu\text{g/l}$ )  
 $[\text{trifluraline}]_i$  : concentration en trifluraline dans le flacon  $i$  ( $\mu\text{g/l}$ )

## MODE D'OBTENTION DE LA TENEUR EN HERBICIDES SUR LE PROFIL DE LA COLONNE

A chaque extraction un comptage radioactif est effectué, pour chaque couche de sol et pour trois essais.

En additionnant, les comptages de toutes les extractions pour un horizon et un essai donné, on obtient la radioactivité totale contenue dans un ml de solution (volume incorporé dans le flacon de comptage). Comme la solution extraite est de 100 ml, on multiplie par 100 cette radioactivité pour obtenir la radioactivité totale de l'extrait.

Ensuite, cette radioactivité est obtenue pour un extrait de 50 g de sol. Il faut donc rapporter cette radioactivité à la masse de sol sec de tout l'horizon.

Si  $m_i$  est la masse de sol à l'horizon  $i$  et  $r_i$  la radioactivité de toutes les extractions à l'horizon  $i$ , pour 50 g de sol et 1 ml de solution, alors la radioactivité totale de l'horizon  $i$  vaut :

$$X_i = r_i * 100 * \frac{m_i}{50}$$

Comme pour l'extraction liquide/liquide, l'HPLC donne une proportion  $x_i$  d'atrazine et  $y_i = 1 - x_i$  de trifluraline.

Nous obtenons ainsi les quantités radioactives relatives à chaque herbicide pour un horizon donné :

$$Q_{\text{atrazine } i} = X_i * x_i * \frac{\alpha}{\beta} \quad \text{et} \quad Q_{\text{trifluraline } i} = X_i * y_i * \frac{\beta}{\alpha}$$

Avec  $Q_{\text{atrazine } i}$  et  $Q_{\text{trifluraline } i}$  les quantités radioactives respectives de l'atrazine et de la trifluraline (DPM) dans un horizon  $i$ .

Pour connaître maintenant les teneurs en atrazine et en trifluraline sur l'ensemble de la colonne, on sait quelle quantité radioactive de ces deux herbicides a été appliquée au départ, on sait également quelle quantité radioactive a été récupérée dans le percolat.

On peut alors déterminer par une simple soustraction la quantité de radioactivité due à la trifluraline et à l'atrazine dans le sol.

On note  $A$  la quantité totale d'atrazine dans le sol (DPM) et  $T$  celle de trifluraline. Les teneurs en ces deux composés à un horizon  $i$  sont (en %):

$$\%_{\text{atrazine } i} = \frac{Q_{\text{atrazine } i}}{A} \quad \text{et} \quad \%_{\text{trifluraline } i} = \frac{Q_{\text{trifluraline } i}}{T}$$

# COMPTAGES RADIOACTIFS DANS LE SOL (EXTRACTIONS)

comptages pour 1 ml de solution extraite et 50 g de sol

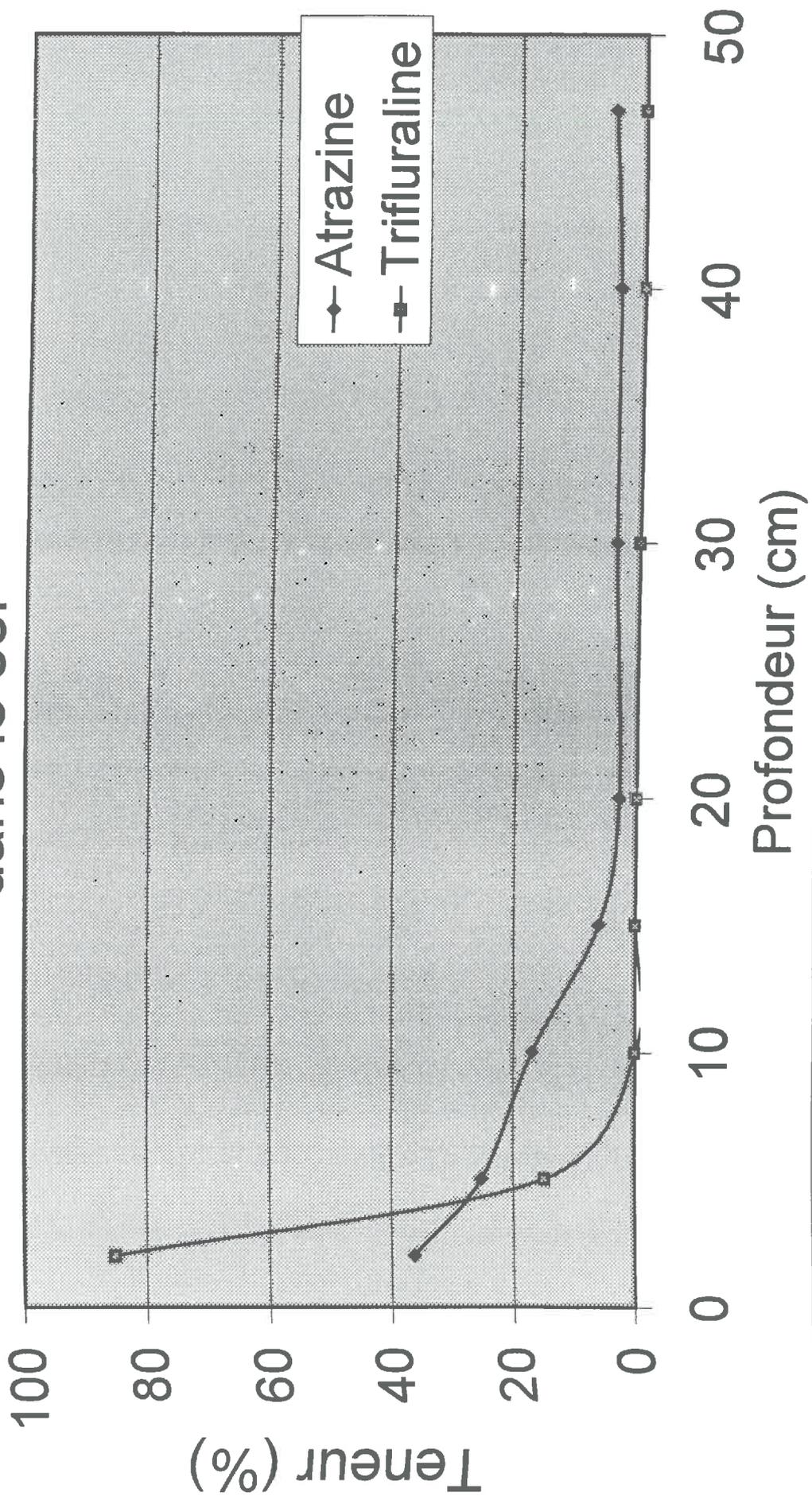
Horizon	Essai	extraction 1	extraction 2	extraction 3	extraction 4	extraction 5	extraction 6	extraction 7	Total (DPM)	Moyenne/horizon	Ecart-type	IC 95%
0 - 2 cm	1	42076,4	7208,34	1194,16	263,86	102,4	61,23	57,17	50963,56			
	2	42091,4	6337,36	1117,28	262,73	105,34	66,47	54,14	50034,72	50393,35	548,635558	[252,402 ; 3096,133]
	3	41928	6555,92	1205,65	277,7	98,62	59,69	56,19	50181,77			
2 - 5 cm	1	8182,56	1318,02	266,51	71,55	30,14			9668,78			
	2	7731,22	1551,96	300,84	76,07	33,08			9693,17	9745,386667	114,926167	[52,872 ; 648,567]
	3	7853,66	1449,32	260,49	68,28	42,46			9674,21			
5 - 10 cm	1	2050,87	364,52	68,72	21,64				2505,75			
	2	1817,24	325,33	65,5	12,47				2220,54	2352,98	168,464265	[77,503 ; 950,7]
	3	1863,35	348,49	95,31	25,5				2332,65			
10 - 15 cm	1	650,85	116,45	18,49					785,79			
	2	590,38	120,43	22,76					733,57	743,5833333	43,9456586	[20,217 ; 248]
	3	569,1	119,08	23,21					711,39			
15 - 20 cm	1	367,77	61,55	8,35					437,67			
	2	127,89	65,76	8,57					202,22	360,29	141,027761	[64,88 ; 795,867]
	3	358,65	68,26	14,07					440,98			
20 - 30 cm	1	189,42	36,87	1,17					227,46			
	2	177,94	35,02	4,25					217,21	213,0266667	19,5215594	[8,981 ; 110,167]
	3	144,91	46,01	3,49					194,41			
30 - 40 cm	1	168,74	39,49	3,91					212,14			
	2	183,91	38,74	1,03					223,68	222,88	12,215003	[5,62 ; 68,933]
	3	184,89	44,99	2,94					232,82			
40 - 47 cm	1	335,6	64,12	8,12					407,84			
	2	337,37	63,02	8,71					409,1	413,6866667	9,61606615	[4,424 ; 54,267]
	3	343,19	63,59	17,34					424,12			

# TENEURS EN ATRAZINE ET TRIFLURALINE DANS LE SOL

Total comptage	263418448,3
Total atrazine	100606920,7
Total trifluraline	.172367849,8

Profondeur (cm)	Comptage/ml/50g de sol	Masse sol sec (g)	Comptage total (DPM)	xi (HPLC)	yi (HPLC)	Radioactivité atrazine	Radioactivité trifluraline	Teneur atrazine (%)	Teneur trifluraline (%)
2	50393,35	1575,4	158779367,2	0,3063	0,6937	36475590,13	146860329,4	36,2555477	85,2016948
5	9745,386667	2718,9	52993463,62	0,639	0,361	25397117,44	25507520,49	25,24390694	14,7983052
10	2352,98	4833,1	22744375,28	1	0	17058281,46	0	16,95537577	0
15	743,5833333	5403,6	8036053,8	1	0	6027040,35	0	5,990681662	0
20	360,29	5331,1	3841484,038	1	0	2881113,029	0	2,863732443	0
30	213,0266667	12005,8	511511,109	1	0	3836333,332	0	3,81319029	0
40	222,88	12026,3	5360843,488	1	0	4020632,616	0	3,996377771	0
47	413,6866667	7913,9	6547749,823	1	0	4910812,367	0	4,881187429	0

# Suivi des teneurs en atrazine et trifluraline dans le sol

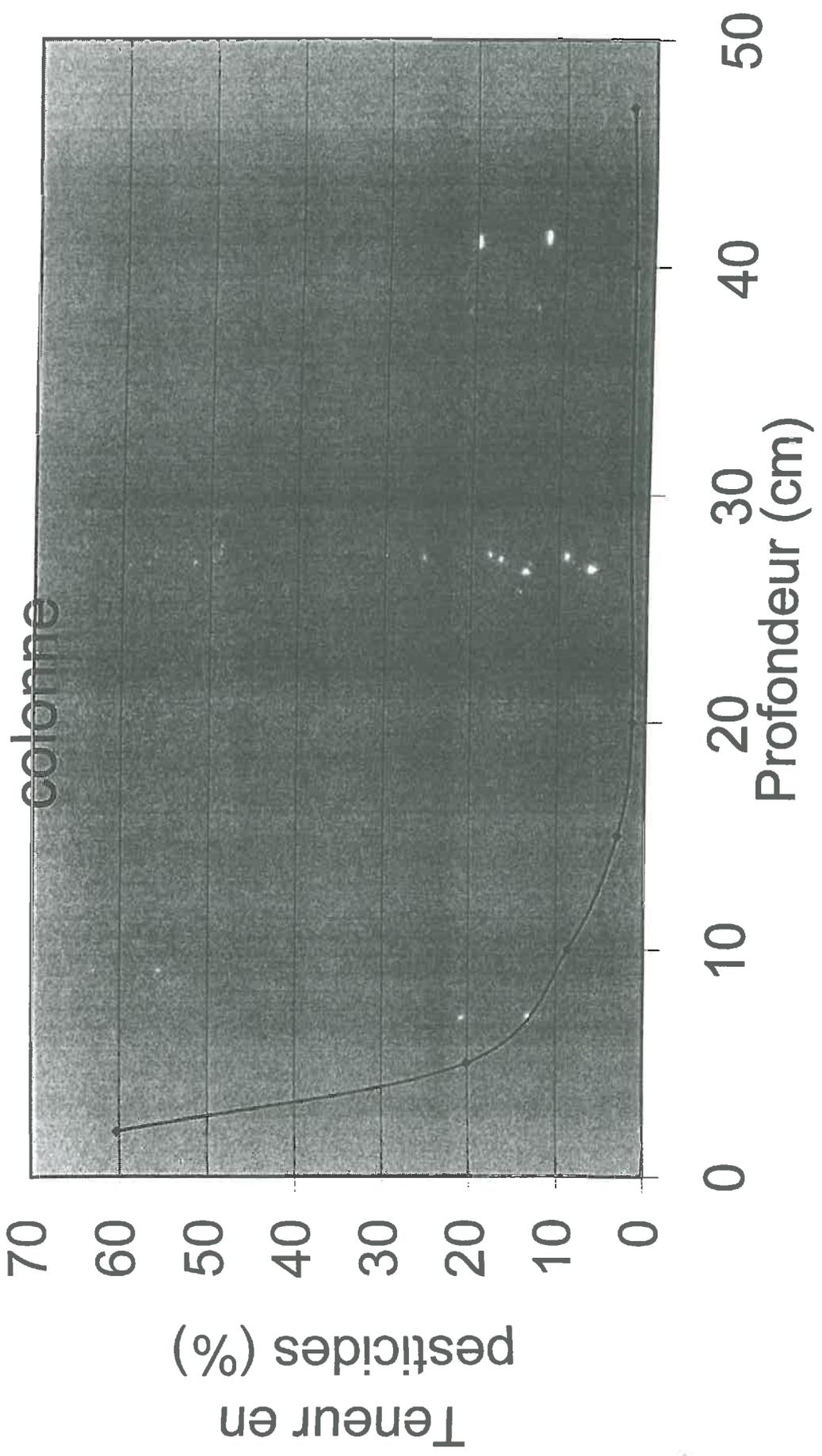


# TENEURS GLOBALES EN PESTICIDES DANS LA COLONNE

Radioactivité dans le sol: 263418448,3 DPM

Profondeur (cm)	Comptage total (DPM)	Teneur (%)
2	158779367,2	60,27647964
5	52993463,62	20,11759769
10	22744375,28	8,63431375
15	8036053,8	3,050679958
20	3841484,038	1,458320048
30	5115111,109	1,941819621
40	5360843,488	2,035105563
47	6547749,823	2,485683851

# Profil de teneur en pesticides dans la colonne



Report Format File: PNRH

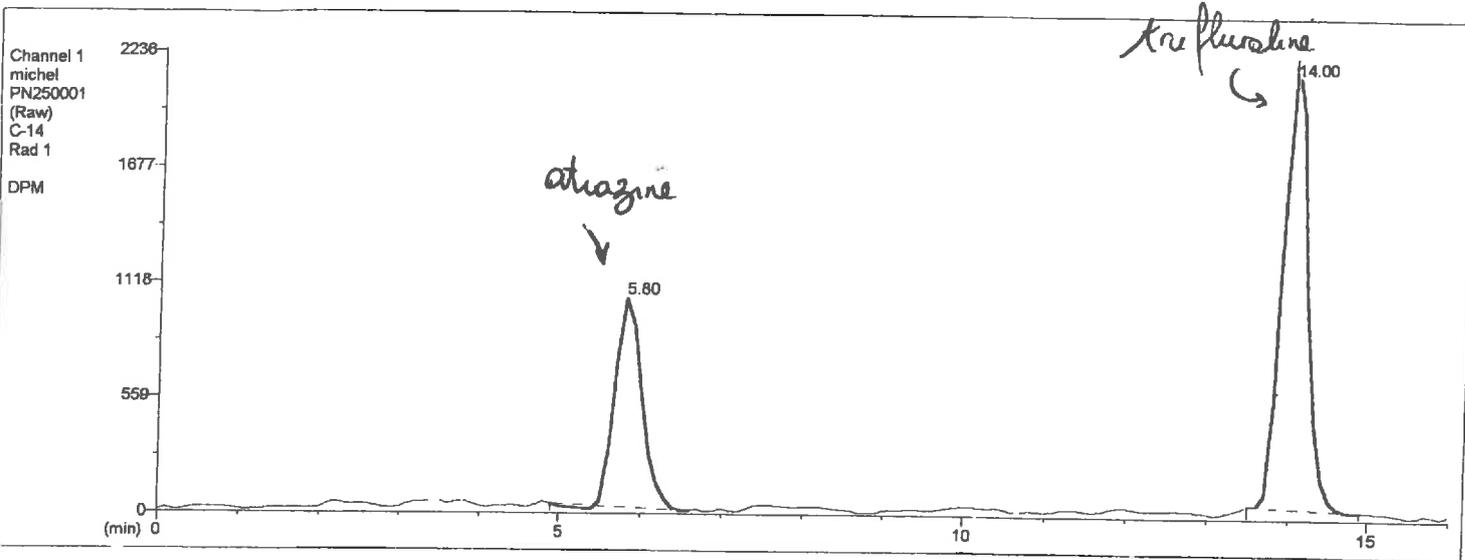
Run Setup

User: michel Method: MICHEL18

Run File: PN250001 (Raw) Date: 13/5/99 22:00 Detector Serial: 93659?

Filenote:

Run Notes:



Peak Area Report		Channel 1				Channel 2					
Name	Ret. Time (min.)	Pk#	Area	% Pks	Conc.	Units	Pk#	Area	% Pks	Conc.	Units
atrazine	5.80	1	3920	33.32	0.00		1	3944	33.65	0.00	
trifluraline	14.00	2	7844	66.68	0.00		2	7776	66.35	0.00	
Total Pks:			11764					11720			

Sol horizon 0-2 cm  
Essai 1

Courbe chromatographique (HPLC)  
Extraction S/L

# COMPTAGES RADIOACTIFS PERCOLATS

Radioactivité totale percolée:

61003980 DPM

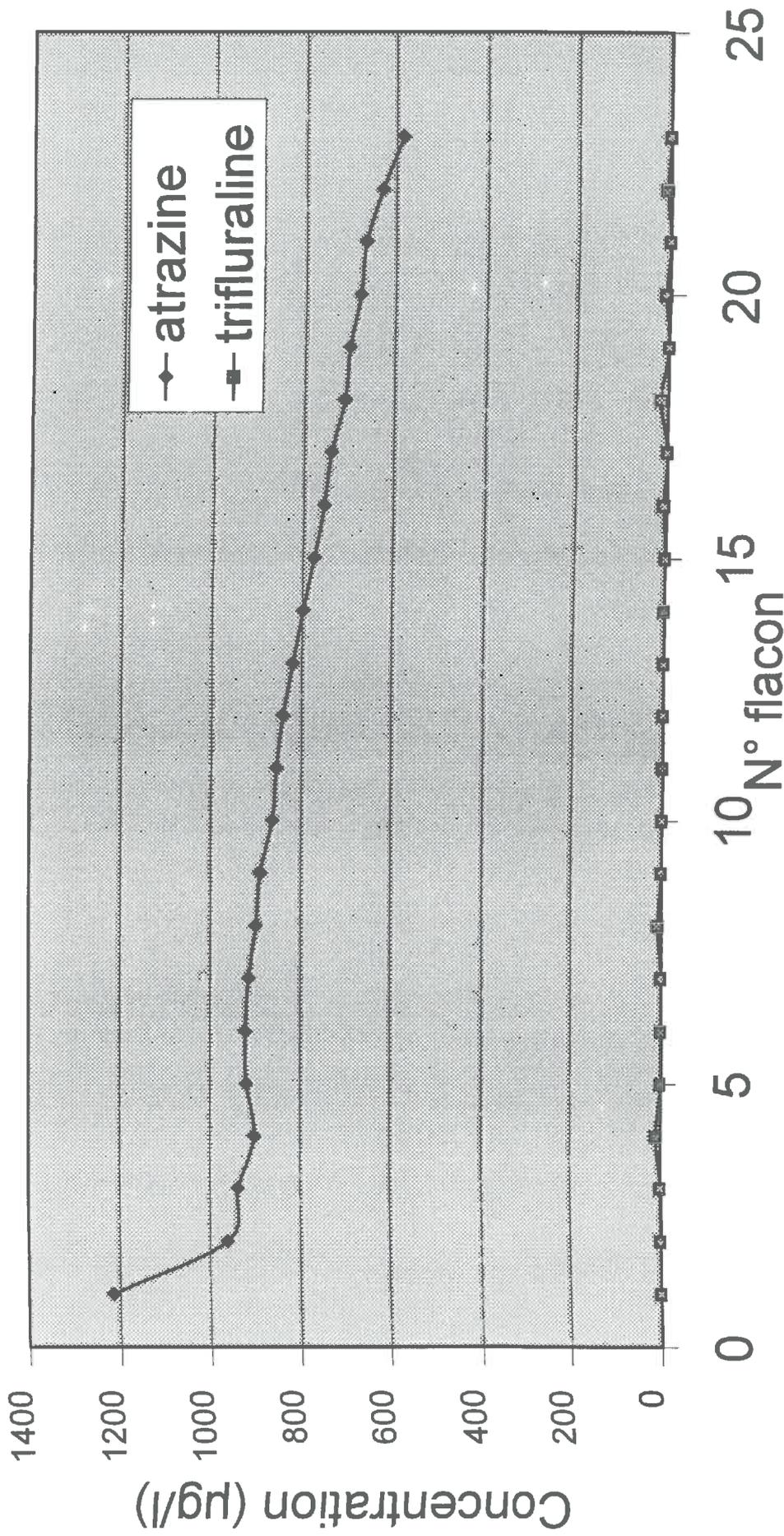
N° Percolat	Radioactivité/ml	Radioactivité flacon (DPM)	DPM/litre
1	26000,6	3900090	26000600
2	20575,6	3086340	20575600
3	20069,8	3010470	20069800
4	19434,4	2915160	19434400
5	19662	2949300	19662000
6	19710,2	2956530	19710200
7	19558,8	2933820	19558800
8	19340	2901000	19340000
9	19024,7	2853705	19024700
10	18460,9	2769135	18460900
11	18282,1	2742315	18282100
12	17982,7	2697405	17982700
13	17529,5	2629425	17529500
14	17079,2	2561880	17079200
15	16564,6	2484690	16564600
16	16218,7	2432805	16218700
17	15807,9	2371185	15807900
18	15435,4	2315310	15435400
19	14970,6	2245590	14970600
20	14641,1	2196165	14641100
21	14259,1	2138865	14259100
22	13583,4	2037510	13583400
23	12501,9	1875285	12501900

# CONCENTRATIONS EN ATRAZINE ET TRIFLURALINE DANS LES FLACONS

N° Percolat	DPM/litre	C (µg/l)		xi (HPLC)	yi (HPLC)	C (µg/l)	
		atrazine	trifluraline			atrazine	trifluraline
1	26000600	1	0	1	0	1215,779346	0
2	20575600	1	0	1	0	962,1081632	0
3	20069800	1	0	1	0	938,4571246	0
4	19434400	0,9923	0,0077	0,9923	0,0077	901,748689	10,62723267
5	19662000	1	0	1	0	919,3885332	0
6	19710200	1	0	1	0	921,6423491	0
7	19558800	1	0	1	0	914,5629358	0
8	19340000	0,9937	0,0063	0,9937	0,0063	898,63463	8,652773711
9	19024700	1	0	1	0	889,5885987	0
10	18460900	1	0	1	0	863,2254996	0
11	18282100	1	0	1	0	854,8648715	0
12	17982700	1	0	1	0	840,8650278	0
13	17529500	1	0	1	0	819,6735476	0
14	17079200	1	0	1	0	798,6176705	0
15	16564600	1	0	1	0	774,5551469	0
16	16218700	0,9943	0,0057	0,9943	0,0057	754,0582072	6,565219084
17	15807900	1	0	1	0	739,1721084	0
18	15435400	0,9852	0,0148	0,9852	0,0148	711,072172	16,22325262
19	14970600	1	0	1	0	700,0202408	0
20	14641100	0,9915	0,0085	0,9915	0,0085	678,7937213	8,837938182
21	14259100	1	0	1	0	666,7507392	0
22	13583400	0,9919	0,0081	0,9919	0,0081	630,0104762	7,813611891
23	12501900	1	0	1	0	584,5846559	0

xi: proportion d'atrazine  
 yi: proportion de trifluraline

# Courbes d'élution de l'atrazine et de la trifluraline



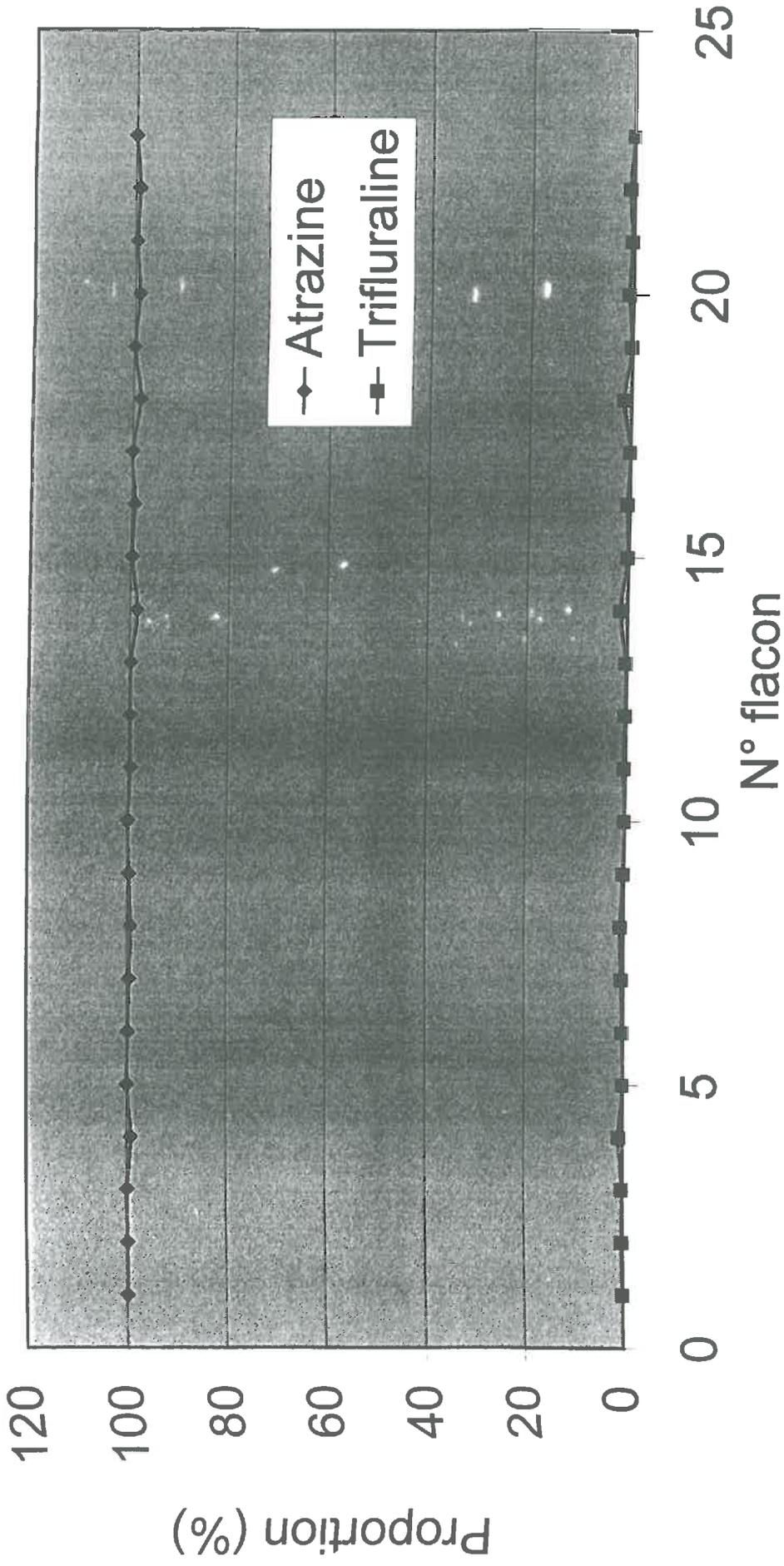
# TENEURS EN PESTICIDES DANS LE PERCOLAT

Radioactivité totale percolée:

61003980 DPM

N° Percolat	Radioactivité flacon (DPM)	Teneur globale (%)	Atrazine (%)	Trifluraline (%)
1	3900090	6,393173036	99,9	0,1
2	3086340	5,059243676	99,86	0,14
3	3010470	4,934874741	99,91	0,09
4	2915160	4,778639033	99,23	0,77
5	2949300	4,834602595	100	0
6	2956530	4,846454281	99,79	0,21
7	2933820	4,809227201	99,57	0,43
8	2901000	4,755427433	99,37	0,63
9	2853705	4,677899704	99,77	0,23
10	2769135	4,539269405	99,97	0,03
11	2742315	4,49530506	99,64	0,36
12	2697405	4,421686913	99,75	0,25
13	2629425	4,310251561	99,74	0,26
14	2561880	4,199529277	98,56	1,44
15	2484690	4,072996549	99,72	0,28
16	2432805	3,987944721	99,43	0,57
17	2371185	3,886934918	99,93	0,07
18	2315310	3,795342533	98,52	1,48
19	2245590	3,681054908	99,82	0,18
20	2196165	3,600035604	99,15	0,85
21	2138865	3,506107306	99,64	0,36
22	2037510	3,339962409	99,19	0,81
23	1875285	3,074037137	100	0

# Suivi des proportions en atrazine et trifluraline dans chaque flacon



Report Format File: PNRH

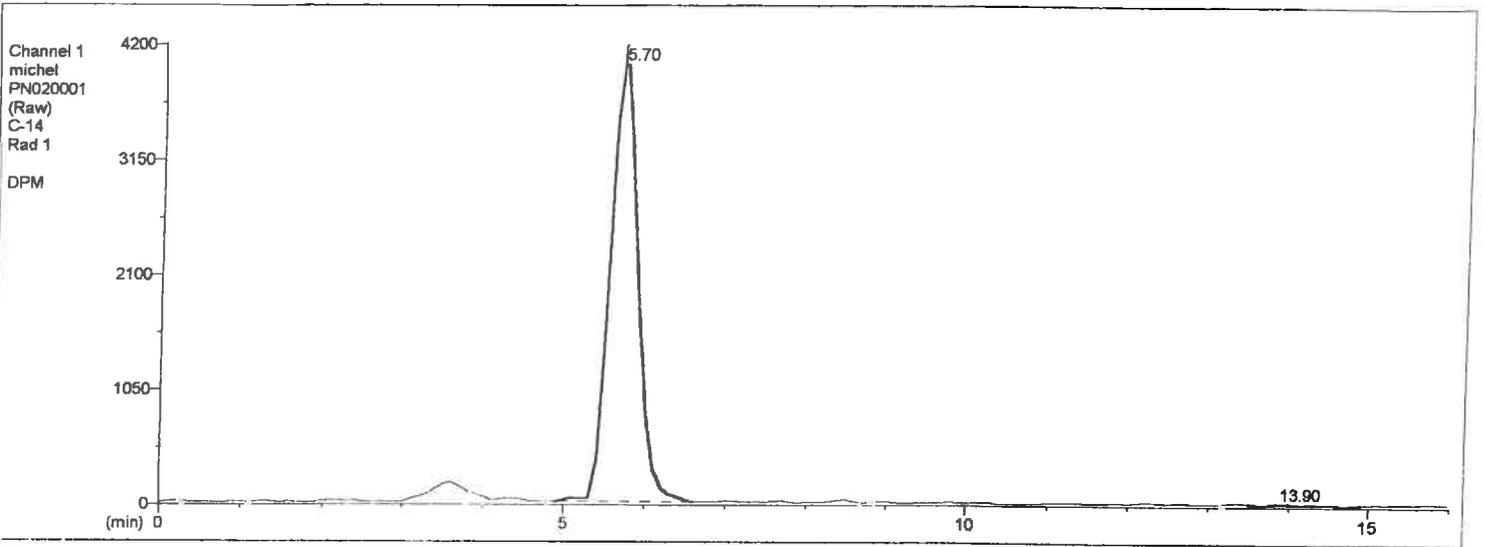
Run Setup

User: michel Method: MICHEL18

Run File: PN020001 (Raw) Date: 13/5/99 11:58 Detector Serial: 93659?

Filenote:

Run Notes:



Peak Area Report		Channel 1				Channel 2					
Name	Ret. Time (min.)	Pk#	Area	% Pks	Conc.	Units	Pk#	Area	% Pks	Conc.	Units
triazine	5.70	1	16312	99.90	0.00		1	16385	99.77	0.00	
trifluraline	13.90	2	17	0.10	0.00		2	38	0.23	0.00	
Total Pks:			16329					16423			

*percolat n° 1*

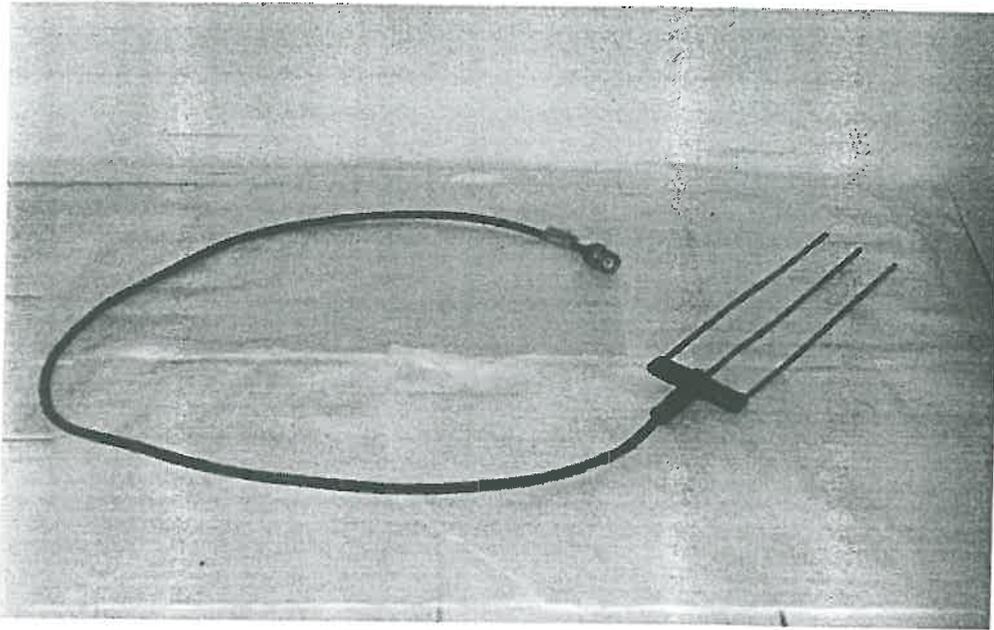
*Courbe chromatographique (HPLC)  
Extraction L/L*

# **ANNEXE 9 :**

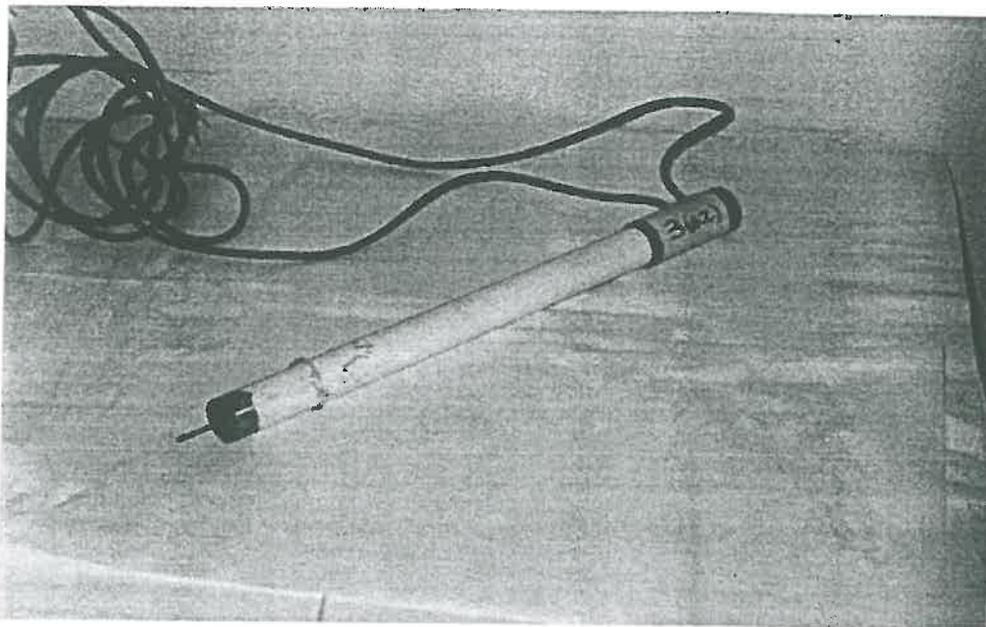
## **Photographies**

- Les appareils de mesure
- Le dispositif expérimental
- Matériel d'utilisation pour l'obtention de la courbe de rétention  $h(\theta)$
- Matériel d'extraction des pesticides (ENSAIA – Nancy)

## LES APPAREILS DE MESURE (1)

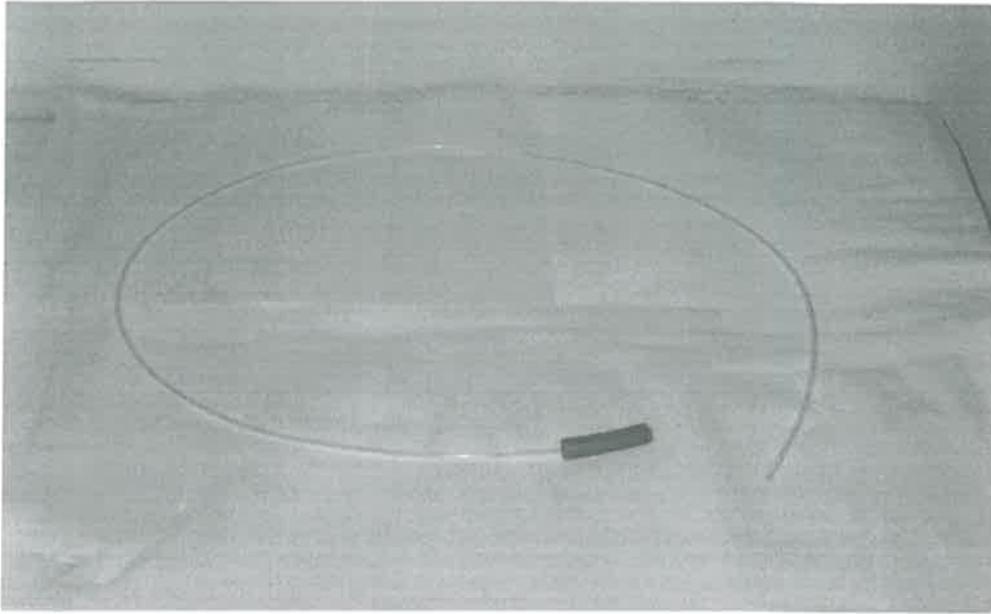


**Sonde TDR**

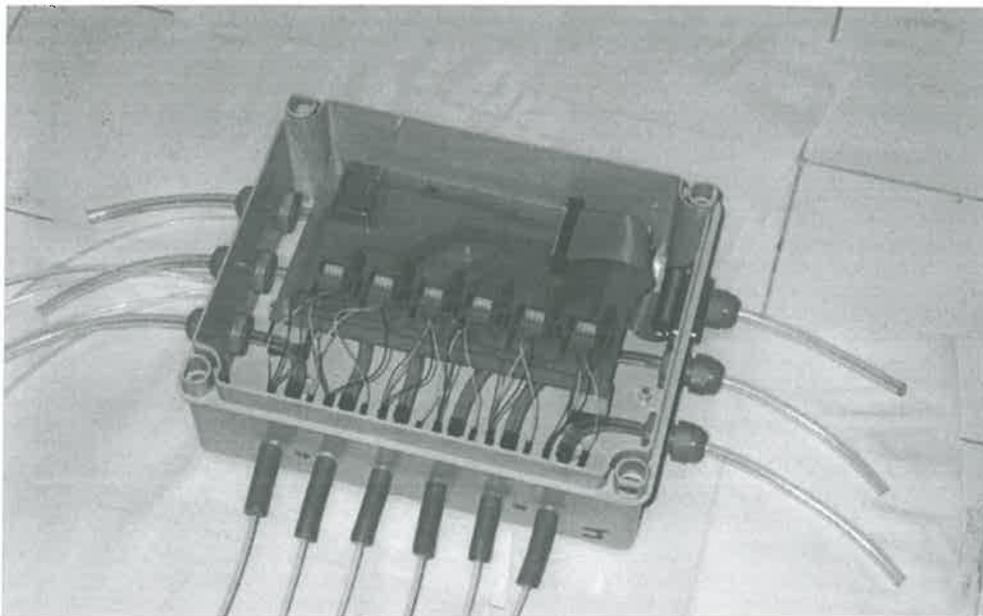


**Sonde capacitive**

## LES APPAREILS DE MESURE (2)

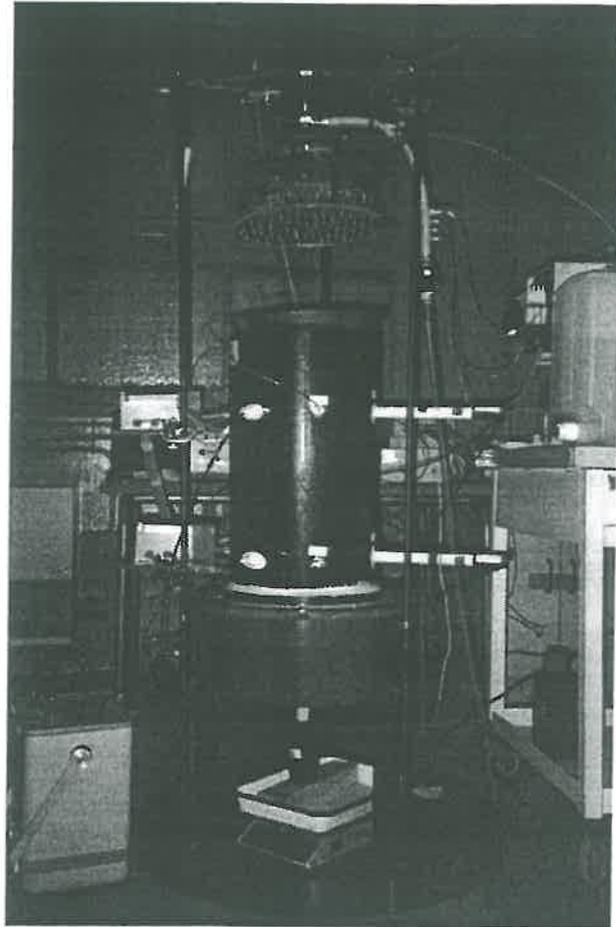


**Circuit hydraulique  
tensiométrique**



**Boîtier contenant les 6 capteurs de pression.  
L'ensemble circuit hydraulique + capteur de  
pression est appelé microtensiomètre**

## DISPOSITIF EXPERIMENTAL

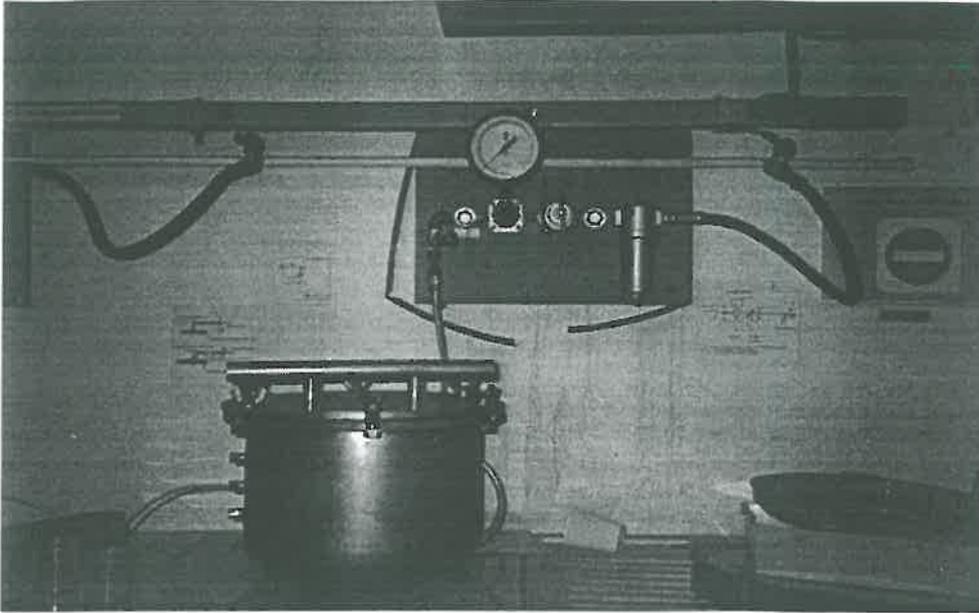


**Implantation des appareils  
dans la colonne**

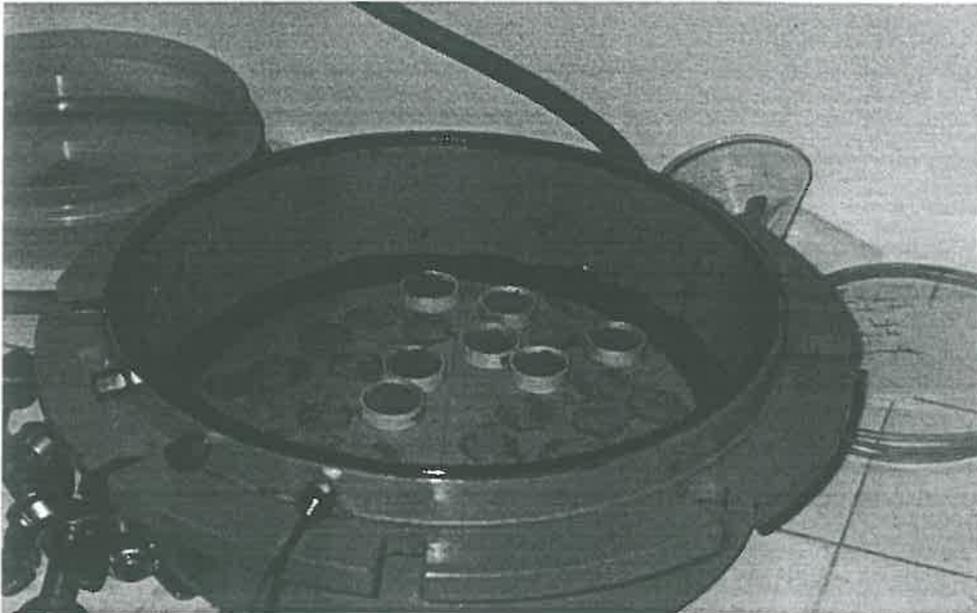


**Système d'alimentation électrique et  
d'acquisition des données**

## MATERIEL D'UTILISATION POUR L'OBTENTION DE LA COURBE DE RETENTION $h(\theta)$

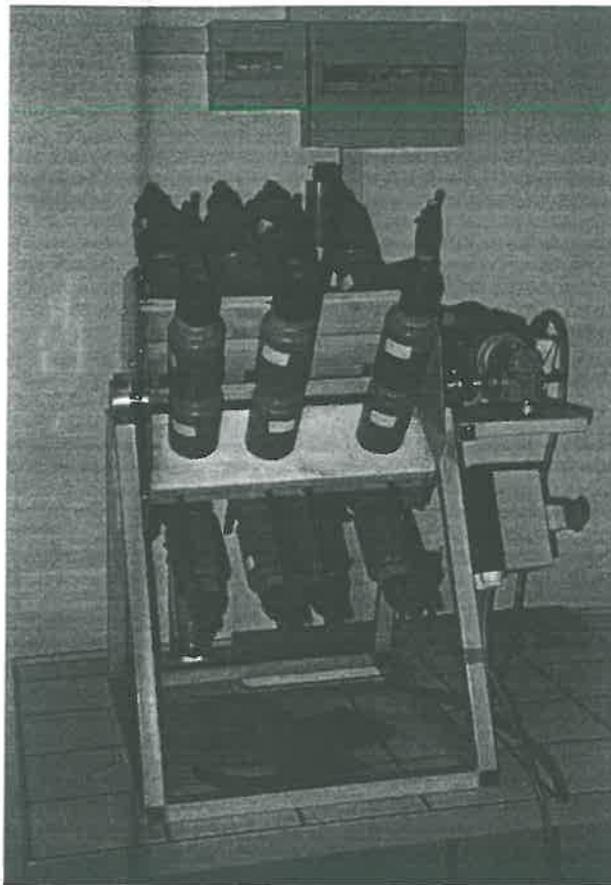


**Presse de Richards  
ou enceinte à vide**



**Intérieur d'une enceinte à vide :  
Les cylindres contenant les anneaux rempli de sol  
tamisé sont disposés sur la plaque poreuse en  
céramique**

## MATERIEL D'ANALYSES CHIMIQUES (ENSAIA)



**Agitateur mécanique**



**Evaporateur rotatif à vide**